

**Maus, Johannes**

**Reibungs- und Verschleißuntersuchungen an  
laserpulsabgeschiedenen  
Molybdänsulfidschichten und superharten  
amorphen Kohlenstoffschichten**

**Diplomarbeit**

**HOCHSCHULE MITTWEIDA (FH)**  

---

**UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES**

**Fachbereich Mathematik / Physik / Informatik**

**Mittweida, 2009**

**Maus, Johannes**

**Reibungs- und Verschleißuntersuchungen an  
laserpulsabgeschiedenen  
Molybdänsulfidschichten und superharten  
amorphen Kohlenstoffschichten**

eingereicht als

Diplomarbeit

an der

**HOCHSCHULE MITTWEIDA (FH)**

---

**UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES**

**Fachbereich Mathematik / Physik / Informatik**

**Mittweida, 2009**

Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel

Zweitprüfer: Dipl. Ing. (FH) Katja Günther

Vorgelegte Arbeit wurde verteidigt am: 11.12.2009

Maus, Johannes:

Reibungs- und Verschleißuntersuchungen an laserpulsabgeschiedenen Molybdänsulfidschichten und superharten amorphen Kohlenstoffschichten . – 2009. – S.107

Mittweida, Hochschule Mittweida (FH), University of Applied Sciences,

Fachbereich: Mathe / Physik / Informatik, Diplomarbeit, 2009

#### Kurzreferat:

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, Molybdändisulfid-Schichten ( $\text{MoS}_2$ ) mit dem Laserpulsabscheidungsverfahren (PLD) herzustellen sowie die Eigenschaften dieser Schichten mit Hilfe geeigneter Untersuchungsmethoden zu charakterisieren. Des Weiteren sollen die Schichten Molybdändisulfid und superharter amorpher Kohlenstoff (ta-C) auf ihre tribologischen Eigenschaften in Bezug auf Reibungskoeffizient- und Verschleißverhalten sowie die Haftfestigkeit näher analysiert werden. Außerdem erfolgen tribologische Untersuchungen zur Reduzierung des Reibungskoeffizienten durch eine in ta-C eingebrachte Mikro- bzw. Nanostruktur sowie durch eine Modifikation der ta-C Schichtoberfläche.

# Danksagung

Mein Dank gilt allen Personen, deren Hilfe zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen hat. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

- Herrn Professor Weißmantel, meinem Hochschulbetreuer für die stets kompetente Beratung und Unterstützung
- Frau Günther, meine Betreuerin, für die vielen hilfreichen Gespräche und Anregungen während der Durchführung
- Herrn Professor Reiß für die Ratschläge und Hinweise
- Herrn Dr. Schulze und Frau Baumann für die Untersuchungen der Mikrostruktur
- den Mitarbeitern am Institut

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Eltern und meinen Freunden für die Unterstützung und die Motivation bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Abkürzungen, Formelzeichen, Konstanten</b>	<b>III</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>X</b>
<b>0 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>2</b>
<b>1.1 Material Molybdänsulfid</b>	<b>2</b>
1.1.1 Eigenschaften von natürlichem Molybdänsulfid	2
1.1.2 Überblick über verschiedene Abscheidungsverfahren und resultierende Schichteigenschaften für MoS <sub>2</sub>	4
<b>1.2 Superharter amorpher Kohlenstoff</b>	<b>11</b>
1.2.1 Eigenschaften von amorphen Kohlenstoff	11
1.2.2 Modifikation von ta-C Schichten	13
1.2.3 Mikrostrukturierte ta-C Schichten	13
1.2.4 Nanostrukturierte ta-C Schichten mittels Femtosekunden( fs)-Laser	14
<b>2 Versuchsaufbau und Vorbetrachtungen für zu verwendete Verfahren</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Laserpulsabscheidung (PLD)</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Versuchsaufbau für MoS<sub>2</sub></b>	<b>16</b>
<b>2.3 Grundlagen der Tribologie</b>	<b>18</b>
<b>2.4 Untersuchungsmethoden für die Schichtcharakterisierung</b>	<b>24</b>
2.4.1 Rauigkeit und Schichtspannungen mittels Oberflächenprofilometer	24
2.4.2 Haftfestigkeit mittels Ritztest	25
2.4.3 Reibungs- und Verschleißverhalten mittels Tribometer	27
2.4.4 Transmissionselektronenspektroskopie und Dichteanalyse	30

2.5	Vorbetrachtungen für Abtrags- und Schichtaufwachsratenbestimmung	31
2.6	Verwendete Substrate und Targets	33
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>34</b>
3.1	Grundlagenuntersuchungen an MoS <sub>2</sub> Schichten	34
3.1.1	Abtragsuntersuchungen	34
3.1.2	Untersuchung der MoS <sub>2</sub> -Schichteigenschaften in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern	39
3.1.3	Schichtaufwachsraten	48
3.1.4	Messung der mechanischen Spannungen	50
3.1.5	Mikrostruktur von PLD ablatierten MoS <sub>2</sub>	53
3.1.6	Dichteanalyse von MoS <sub>2</sub>	58
3.1.7	Zusammenfassung der Grundlagenuntersuchungen für MoS <sub>2</sub>	59
3.2	Haftfestigkeitsuntersuchungen	60
3.2.1	Haftfestigkeitsuntersuchungen an MoS <sub>2</sub> Schichten	60
3.2.2	Haftfestigkeitsuntersuchungen an ta-C Schichten	65
3.3	Tribologische Untersuchungen an MoS <sub>2</sub>	68
3.3.1	Tribologisches System Stahl mit MoS <sub>2</sub> -Schicht gegen Stahl	68
3.3.2	Tribologisches System Stahl mit MoS <sub>2</sub> -Schicht gegen ta-C	73
3.3.3	Vergleich beider tribologischen Systeme	76
3.4	Tribologische Untersuchungen an ta-C	77
3.4.1	Vergleich der tribologischen Systeme ta-C gegen ta-C mit ta-C gegen Wolframcarbid (WC)	77
3.4.2	Tribologisches System nanostrukturiertes ta-C gegen ta-C	81
3.4.3	Tribologisches System mikrostrukturiertes ta-C gegen ta-C	86
3.4.4	Tribologisches System modifiziertes ta-C gegen ta-C	88
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>92</b>
	<b>Anhang A</b>	<b>96</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>97</b>
	Erklärung	107

# Abkürzungen, Formelzeichen, Konstanten

## Abkürzungen

z.B.	zum Beispiel
bzw.	beziehungsweise
d.h.	das heißt
max.	maximal
k. Angabe	keine Angabe
MoS <sub>2</sub>	Molybdän(VI) – disulfid
ta-C	tetraedrisch amorpher Kohlenstoff
DLC	Kohlenstoffschichten mit diamantähnlichen Eigenschaften
PLD	Laserpulsabscheidungsverfahren
Mo <sup>4+</sup>	Molybdän – Kation
S <sup>2-</sup>	Sulfid – Anion
Mo	Molybdän
S	Schwefel
MoO <sub>3</sub>	Molybdän(VI) – oxid
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
edge plane	kantenflächenorientierte Schichtebenen
basal plane	basal orientierte Schichtebenen
SADM	Mechanismus zum Drehen von Solarmodulen
APM	Mechanismus zum Ausrichten von Antennen
c	Leitvermögen senkrecht zu den Schichtblättchen
c⊥	Leitvermögen innerhalb der Schichtblättchen
REM	Rasterelektronenmikroskop
LIPPS	laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DC	Gleichspannung
R.F.	Radio-Frequency
DCM	Direct-current magnetron sputtering
RFM	Radio-frequency magnetron sputtering
HL-Schichten	Halbleiterschichten
IBAD	ionenstrahlgestützte Schichtabscheidung
Ar	Argon

AT	Schichtabscheidung mit 70 °C Substratheizung
HT	Schichtabscheidung mit 220 °C Substratheizung
Si	Silizium
TiN	Titannitrid
TiB <sub>2</sub>	Titandiborid
BN	Bornitrid
Ar <sup>2+</sup>	Argon - Kation
Ti	Titan
Cr	Chrom
O	Sauerstoff
C	Kohlenstoff
Pin on disc	Kugelscheibetribometer
UHV	Ultrahochvakuum
N <sub>2</sub>	Stickstoff / Inertgas Atmosphäre
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff /- Reaktivgasatmosphäre
MoS <sub>x</sub> -WSe <sub>y</sub>	Molybdändisulfid- Wolframselenid
XRD	Röntgenbeugung
ArF	Argonfluorid
co-sputtern	gleichzeitiges Sputtern eines Legierungsmaterials
sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>	Hybridorbitale von Kohlenstoff
Arc	Lichtbogenverdampfer
WC	Wolframcarbid
N1	Grundrauigkeit der Substrate ist kleiner 20 nm
fs- Laser	Femtosekunden - Laser
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
NaCl	Natriumchlorid
RDF	radiale Verteilungsfunktion
<u>Laser:</u>	
Nd:YAG	Neodym Yttrium Aluminium Granulat
KrF	Kryptonfluorid

## Formelzeichen und Konstanten

$T$	Temperatur
$T_{\text{Sub}}$	Substrattemperatur
$p$	Druck
$\rho$	Dichte
$\mu$	Reibungskoeffizient
$E_{\text{kin}}$	kinetische Energie
$\lambda$	Wellenlänge
$T_p$	Pulsdauer
$H$	Fluenz
$H_g$	Schwellfluenz bei der ein Materialabtrag stattfindet
$A$	Laserstrahlquerschnitt
$F$	Kraft bzw. Normallast
$R_H$	Luftfeuchte
$L_c$	kritische Last
$E_{P\text{max}}$	maximale Pulsenergie
$f_P$	Pulswiederholffrequenz
$F_R$	Reibungskraft
$F_N$	Normalkraft
$d$	Schichtdicke
$d_s$	Substratdicke
$r_0$	Krümmungsradius des Substrates vor der Beschichtung
$r_N$	Krümmungsradius des Substrates nach der Beschichtung
$r_g$	gaußscher Radius
$R_{\text{auß}}$	Außenradius
$R_{\text{in}}$	Innenradius
$r_s$	Schichtaufwachsrate
$h_d$	Höhendifferenz
$l$	horizontaler Verfahrensweg
$E$	Elastizität des Substrates
$\nu_s$	Poisson – Zahl des Substrates
$W_{V,\text{Probe}}$	Verschleißvolumen der Probe
$k_{\text{Probe}}$	Verschleißrate des Probe
$W_{V,\text{Kugel}}$	Verschleißvolumen der Kugel
$W_{q,\text{Probe}}$	planimetrischer Verschleißbetrag der Probe
$K_{\text{Kugel}}$	Verschleißrate der Kugel

$d_{\text{Kugel}}$	Durchmesser der Kugelverschleißfläche
$D$	mittlerer Durchmesser der Verschleißspur
$s$	Gleitweg
$R$	Kugelradius
$h_K$	Höhe des abgeriebenen Kugelsegments
$\rho(r)$	radial gemittelte Dichte, Wahrscheinlichkeitsdichte
$\rho_0$	Teilchendichte
$r_T$	Paarabstand der Teilchen
$f$	Brennweite
$R_L$	Radius der Linse
$n$	Brechungsindex von Quarzglas bei 248 nm ( $n = 1,5$ )
$A_P$	Fläche der Partikulate
$A_Q$	Fläche des Quadrates
$I$	transmittierte Intensität nach Durchlauf der Schichtdicke $d$
$I_0$	eingestrahlte Ausgangsintensität an der Materialoberfläche
$m$	Anstieg
$E_P$	Pulsenergie
$N$	Teilchenzahl
$V$	Volumen
$M$	molare Masse
$R_A$	mittlere Schichtrauigkeit
$\sigma$	Schichtspannung
$h$	Abtragstiefe pro Puls
$\alpha$	Absorptionskoeffizient

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1.1:</b>	Kristallstruktur von MoS <sub>2</sub> .	2
<b>Abbildung 1.2:</b>	Orientierung von MoS <sub>2</sub> Kristalliten.	2
<b>Abbildung 1.3:</b>	Reibkoeffizient von MoS <sub>2</sub> in Trockenluft und bei Luftfeuchte.	10
<b>Abbildung 1.4:</b>	hexagonale Struktur von metallisch glänzenden Graphit.	11
<b>Abbildung 1.5:</b>	Kristallstruktur von Diamant.	11
<b>Abbildung 1.6:</b>	Matrix einer mikrostrukturierten ta-C Schicht.	13
<b>Abbildung 1.7:</b>	Rasterelektronenmikroskopaufnahme der in ta-C eingebrachten Struktur.	13
<b>Abbildung 1.8:</b>	Matrix einer nanostrukturierten ta-C Schicht.	14
<b>Abbildung 1.9:</b>	Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Ripple.	14
<b>Abbildung 2.1:</b>	Laser mit Strahlführung.	16
<b>Abbildung 2.2:</b>	Abscheidungskammer mit Anlagenapparaturen.	17
<b>Abbildung 2.3:</b>	Stribeckkurve.	18
<b>Abbildung 2.4:</b>	Darstellung der grundlegenden Reibungsmechanismen.	20
<b>Abbildung 2.5.:</b>	Verschleißspektrum für die Reibungszustände tribolog. Systeme.	20
<b>Abbildung 2.6.:</b>	Darstellung der grundlegenden Verschleißmechanismen mit Verschleißerscheinungsformen.	22
<b>Abbildung 2.7.:</b>	Messprinzip der Substratkrümmung mittels Oberflächenprofilometer.	24
<b>Abbildung 2.8:</b>	Messkurve vom Oberflächenprofilometer.	24
<b>Abbildung 2.9:</b>	Scratch-Test zur Untersuchung der Abrasionsbeständigkeit.	25
<b>Abbildung 2.10:</b>	Klassifizierung der Lc-Werte.	26
<b>Abbildung 2.11:</b>	Messprinzip des Pin on disc Tribometers.	27
<b>Abbildung 3.1:</b>	Targetabtragsprofil über die Länge und über die Breite.	37
<b>Abbildung 3.2:</b>	Laserstrahlquerschnitt in MoS <sub>2</sub> bei 5,2 J/cm <sup>2</sup> .	38
<b>Abbildung 3.3:</b>	Laserstrahlquerschnitt in MoS <sub>2</sub> bei 9 J/cm <sup>2</sup> .	38
<b>Abbildung 3.4:</b>	Laserstrahlquerschnitt in Plexiglas.	39
<b>Abbildung 3.5:</b>	Target nach Abscheidung.	41
<b>Abbildung 3.6:</b>	Abtragsversuche bei A < 4mm <sup>2</sup> im Target.	41
<b>Abbildung 3.7:</b>	MoS <sub>2</sub> Targetoberfläche vor und nach der Beschichtung.	42
<b>Abbildung 3.8:</b>	Oberflächenmorphologie des Targets nach Laserbestrahlung.	42
<b>Abbildung 3.9:</b>	Mikrorisse innerhalb der MoS <sub>2</sub> Schicht bei Probe F.	47
<b>Abbildung 3.10:</b>	Ablösung der MoS <sub>2</sub> Schicht bei Probe F.	47
<b>Abbildung 3.11:</b>	TEM Aufnahmen der MoS <sub>2</sub> Schichtoberfläche auf NaCl und Si.	54

<b>Abbildung 3.12:</b>	TEM Beugungsaufnahme $\text{MoS}_x$ - $\text{WSe}_y$ .	56
<b>Abbildung 3.13:</b>	TEM Beugungsaufnahme $\text{MoS}_2$ von Probe 3.	56
<b>Abbildung 3.14:</b>	Ritzspur von Probe G ohne Substratheizung.	62
<b>Abbildung 3.15:</b>	Vergrößerte Darstellung der Ritzspur von Probe G.	62
<b>Abbildung 3.16:</b>	geripptes ta-C vor Tribometertest.	82
<b>Abbildung 3.17:</b>	Aufnahmen der Ripple bei paralleler Überfahrt und senkrechter Überfahrt der Ripplestruktur.	84
<b>Abbildung 3.18:</b>	Verschleißspur der mikrostrukturierten ta-C Schicht und Ablagerungen innerhalb der Mikrostruktur.	87

### Abbildungsverzeichnis für Diagramme

<b>Diagramm 3.1:</b>	Abtragstiefe in Abhängigkeit von der Energieflussdichte.	35
<b>Diagramm 3.2:</b>	Ablationsvolumen in Abhängigkeit von der Energieflussdichte.	36
<b>Diagramm 3.3:</b>	Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Energieflussdichte.	37
<b>Diagramm 3.4:</b>	Partikulatkonzentration in Abhängigkeit von der Fluenz.	44
<b>Diagramm 3.5:</b>	Schichtaufwachsrates in Abhängigkeit von der Fluenz.	48
<b>Diagramm 3.6:</b>	Schichtaufwachsrates in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.	49
<b>Diagramm 3.7:</b>	Einfluss der Substrattemperatur auf mechanische Spannungen.	51
<b>Diagramm 3.8:</b>	Einfluss der Fluenz auf die mechanischen Spannungen.	52
<b>Diagramm 3.9:</b>	Reibkraft und Reibungskoeffizient gegenüber der Normalkraft der Probe G.	61
<b>Diagramm 3.10:</b>	Akustische Emission der Probe G.	61
<b>Diagramm 3.11:</b>	Reibungskraft, Reibungskoeffizient und Schallemission in Abhängigkeit von der Last während des Ritztests an ta-C beschichteten WC-Hartmetall.	65
<b>Diagramm 3.12:</b>	Reibungskraft, Reibungskoeffizient und Schallemission in Abhängigkeit von der Last während des Ritztests an ta-C beschichteten X32 Stahl.	66
<b>Diagramm 3.13:</b>	Reibungsverlauf des tribologischen Systems Stahl 2990 mit $\text{MoS}_2$ gegen Stahl für 800 m.	69
<b>Diagramm 3.14:</b>	Verschleißrate des Tribosystems Stahl 2990 mit $\text{MoS}_2$ gegen Stahl.	70
<b>Diagramm 3.15:</b>	Reibungsverlauf des tribologischen Systems Stahl mit $\text{MoS}_2$ gegen Stahl für 100 m.	71
<b>Diagramm 3.16:</b>	Verschleißrate des tribologischen Systems Stahl mit $\text{MoS}_2$ gegen ta-C.	73
<b>Diagramm 3.17:</b>	Reibungsverlauf des tribologischen Systems Stahl mit $\text{MoS}_2$ gegen ta-C.	74



<b>Diagramm 3.18:</b>	Reibungsverlauf des tribologischen Systems ta-C gegen ta-C sowie des tribologischen Systems ta-C gegen WC nach 1000 m.	78
<b>Diagramm 3.19:</b>	Verschleißrate des tribologischen Systems ta-C gegen ta-C sowie des tribologischen System ta-C gegen WC.	78
<b>Diagramm 3.20:</b>	Reibungsverläufe des tribologischen Systems nanostrukturiertes ta-C gegen ta-C bei verschiedenen Normallasten.	81
<b>Diagramm 3.21:</b>	Reibungsverlauf des tribologischen Systems nanostrukturiertes ta-C gegen ta-C bei 5 N nach 1100 m.	84
<b>Diagramm 3.22:</b>	Reibungsverläufe der tribologischen Systeme ta-C gegen: geripptes ta-C, mikrostrukturiertes ta-C sowie unstrukturiertes ta-C.	86
<b>Diagramm 3.23:</b>	Reibungsverlauf des tribologischen Systems modifiziertes ta-C gegen ta-C in Abhängigkeit von der Fluenz und Pulszahl bei 1 N.	89
<b>Diagramm 3.24:</b>	Reibungsverlauf des tribologischen Systems modifiziertes ta-C gegen ta-C in Abhängigkeit von der Fluenz und Pulszahl bei 3 N.	89
<b>Diagramm 3.25:</b>	Verschleißrate der Probe des tribologischen Systems modifiziertes ta-C gegen ta-C in Abhängigkeit von der Normallast.	90
<b>Diagramm 3.26:</b>	Verschleißrate der Kugel des tribologischen Systems modifiziertes ta-C gegen ta-C in Abhängigkeit von der Normallast.	90

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1.1:</b>	Eigenschaften von MoS <sub>2</sub> .	3
<b>Tabelle 1.2:</b>	Zusammenfassung der Literaturrecherche für PVD- Prozesse.	6
<b>Tabelle 1.3:</b>	Eigenschaften der am LIM Mittweida der HTWM mittels sukzessivem Laserpulsabscheiden & tempern erzeugten ta-C Schichten.	12
<b>Tabelle 2.1:</b>	Technische Angaben des Lasers LPX Pro 305.	16
<b>Tabelle 2.2:</b>	Dokumentation der Messdaten.	28
<b>Tabelle 3.1:</b>	Messwerte bei konstantem Laserstrahlquerschnitt und variierter Pulsenergie.	35
<b>Tabelle 3.2:</b>	Parameter für Schichtabscheidung.	39
<b>Tabelle 3.3:</b>	Ergebnisse der Schichtabscheidung auf Silizium.	40
<b>Tabelle 3.4:</b>	Analyse der Partikulatkonzentration auf Silizium.	44
<b>Tabelle 3.5:</b>	Schichtoberfläche bei verschiedenen Substrattemperaturen.	46
<b>Tabelle 3.6:</b>	Messwerte bei konstantem Laserstrahlquerschnitt und variierter Pulsenergie.	48
<b>Tabelle 3.7:</b>	Eigenschaften von MoS <sub>2</sub> Schichten für TEM Analyse.	53
<b>Tabelle 3.8:</b>	Ergebnisse der TEM Analyse von MoS <sub>2</sub> Schichten.	55
<b>Tabelle 3.9:</b>	Auswertung der MoS <sub>2</sub> Probe 3 durch Vergleich mit MoS <sub>x</sub> -WSe <sub>y</sub> .	56
<b>Tabelle 3.10:</b>	Ergebnisse der Schichtdichteanalyse.	58
<b>Tabelle 3.11:</b>	Zuordnung der kritischen Lasten den charakteristischen Schichtschädigungen für ta-C auf WC-Hartmetall.	67
<b>Tabelle 3.12:</b>	Zuordnung der kritischen Lasten den charakteristischen Schichtschädigungen für ta-C auf X32 Stahl.	67
<b>Tabelle 3.13:</b>	Prüfparameter für MoS <sub>2</sub> gegen Stahl.	68
<b>Tabelle 3.14:</b>	Kugeln & Verschleißspuren für tribol. System Stahl mit MoS <sub>2</sub> gegen Stahl.	72
<b>Tabelle 3.15:</b>	Kugeln & Verschleißspuren für tribol. System Stahl mit MoS <sub>2</sub> gegen ta-C.	75
<b>Tabelle 3.16:</b>	Prüfparameter für tribologische Systeme ta-C gegen ta-C sowie ta-C gegen Wolframcarbid.	77
<b>Tabelle 3.17:</b>	Kugeln & Verschleißspuren und Spurprofil für tribol. Systeme ta-C gegen WC-Hartmetall sowie ta-C gegen ta-C Stahl.	79
<b>Tabelle 3.18:</b>	Prüfparameter für ta-C gegen ta-C gerippelt.	81
<b>Tabelle 3.19:</b>	Aufnahmen der Ripple bei paralleler Überfahrt (a-c) und senkrechter Überfahrt (d-f) der Ripplestruktur.	83

<b>Tabelle 3.20:</b>	Prüfparameter für mikrostrukturiertes ta-C gegen ta-C.	86
<b>Tabelle 3.21:</b>	Prüfparameter für die Modifizierung von ta-C.	88
<b>Tabelle (A-1):</b>	Verschleißarten.	96

## 0 Einleitung

Reibung, Verschleiß und Schmierung, zusammengefasst unter dem Begriff Tribologie, besitzen eine wesentliche wirtschaftliche Bedeutung, denn sie bestimmen über die Standzeiten von Maschinen und Anlagen. Unerwünschte Folgen von Reibung und Verschleiß, wie Geometrieänderungen, Verschleißpartikel, Wärme, Schwingungen oder Geräusche führen zum Verlust der Funktionsfähigkeit wie z.B. durch plötzlichen Ausfall oder fortschreitende Verschlechterung der Systemeigenschaften [76]. In den meisten Veröffentlichungen, die sich der Thematik Reibung und Verschleiß widmen, wird darauf hingewiesen, wie signifikant sich Energie- und Materialverluste auf die gesamte Volkswirtschaft auswirken. Von Kosten in Milliardenhöhe ist hierbei oftmals die Rede. [50]

Eine Optimierung des Kosten-Nutzen-Verhältnisses tribologischer Systeme erfordert Lösungsansätze, die heutige Kenntnisse über Grundmechanismen, Tribowerkstoffe, Einflüsse von Oberflächenstrukturen und Kontaktverhältnisse sowie über Wechselwirkungen in Tribosystemen berücksichtigen. [76]

Insbesondere dünne, reibungsmindernde Schichten bieten gegenwärtig zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten bei tribologischen Systemen, wo aufgrund von ökologischen und ökonomischen Aspekten herkömmliche Schmierstoffe keine Verwendung finden. Neben dem Effekt der Energieeinsparung kann auch die Effizienz von tribologischen Systemen durch funktionelle Schichten bedeutend gesteigert werden. [ 37]

Genau hier kommen die Vorzüge von Festschmierstoffschichten sowie Hartstoffschichten zum Tragen. Festschmierstoffschichten wie Molybdändisulfid können in allen Bereichen der Technik eingesetzt werden, wo Schmieröle oder -fette infolge der herrschenden extremen Temperatur-, Vakuum- oder Strahlungsbedingungen sowie wegen Mangel- oder Grenzreibungsbedingungen versagen [31]. Hartstoffschichten wie superharter amorpher Kohlenstoff (ta-C) besitzen die notwendigen Eigenschaften wie z.B. gute chemische Stabilität, niedriger Reibungskoeffizient und hoher Verschleißwiderstand bei Einsatztemperatur um als Verschleißschuttschicht für Werkzeuge und Bauteile zu dienen. Neben den klassischen Methoden der Schichtherstellung, wie Galvanik, Sputtern und CVD, rückt zunehmend die Herstellung dünner Schichten durch lasergestützte Schichtabscheidung in den Blickpunkt. Diese Diplomarbeit soll sich mit den tribologischen Eigenschaften von laserpulsabgeschiedenen MoS<sub>2</sub>-Schichten sowie superharten amorphen Kohlenstoffschichten beschäftigen.

# 1 Theoretische Grundlagen

## 1.1 Material Molybdänsulfid

### 1.1.1 Eigenschaften von natürlichem Molybdänsulfid

Molybdänsulfid mit der chemischen Formelbezeichnung  $\text{MoS}_2$  gehört zur Gruppe der Festschmierstoffe [31] und kommt in der Natur auch als Mineral Molybdänit in Form von  $\text{Mo}_2\text{S}_5$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{MoS}_4$  und höheren Sulfiden vor. Ähnlich wie Graphit ist  $\text{MoS}_2$  ein Schichtgitterkristall mit den Hauptmodifikationen hexagonal (stabil) und rhomboedrisch (metastabil) [21]. Unter normalen Bedingungen ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $p = 101,325\text{ kPa}$ ) kristallisiert  $\text{MoS}_2$  in der stabilen Modifikation [22]. Das Kristallgitter von Molybdändisulfid in Abbildung (1.1) setzt sich aus einzelnen Schichten zusammen, wobei innerhalb einer Schicht jedes Mo-Atom 6 Schwefel-Nachbar-Atome hat. Die  $\text{MoS}_2$  Schichten sind aus  $\text{Mo}^{4+}$  Kationen, welche zwischen zwei Lagen Sulfidionen  $\text{S}^{2-}$  eingebettet sind, aufgebaut. Diese Anordnung wird in der Literatur auch als „Sandwichstruktur“ bezeichnet. Die Schichten sind antiparallel (hexagonales  $\text{MoS}_2$ ) oder parallel (rhomboedrisches  $\text{MoS}_2$ ) orientiert [23]. Zwischen den einzelnen Schwefelschichten existieren nur schwache Van-der-Waals-Kräfte, durch welche die Struktur entlang dieser Ebenen leicht spaltbar ist, dass zu einem schmierenden Effekt führt. Im Gegensatz dazu bestehen innerhalb des Schichtblättchens zwischen den Mo und S Atomen starke kovalente Bindungen, welche schwer aufzubrechen sind [23], [24].

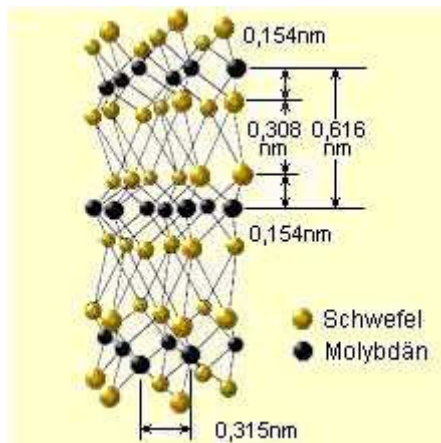


Abbildung 1.1: Kristallstruktur von  $\text{MoS}_2$ . [25]

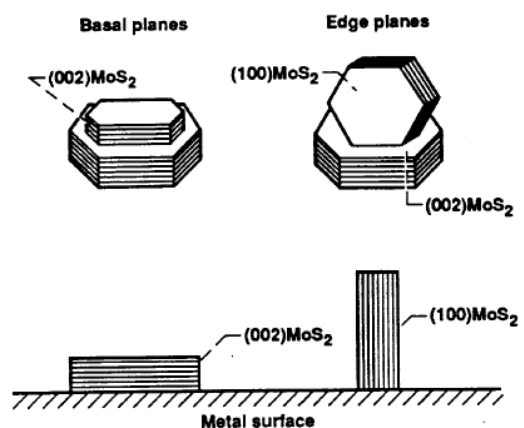


Abbildung 1.2: Orientierung von  $\text{MoS}_2$  Kristalliten. [24]

Laut Spalvins [24] kann die  $\text{MoS}_2$  Schichtstruktur 2 verschiedene Typen der Kristallorientierung aufweisen, entweder parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche. Erfolgt das Wachstum parallel, spricht man von basal orientierten Schichten (basal plane), andernfalls von kantenflächenorientierten Schichten (edge plane). Für eine bessere Veranschaulichung des Sachverhaltes sind die beiden Kristallorientierungen sowie die Lage der Netzebenen in Abbildung (1.2) dargestellt. Die Eigenschaften dieser planes

repräsentieren die wichtigsten Anwendungsbereiche von MoS<sub>2</sub>. Die basalen Ebenen sind inert und zeigen in paralleler Orientierung zur Substratoberfläche die geringsten Scherkräfte mit dem Resultat eines sehr kleinen Reibungskoeffizienten ( $\mu = 0,03-0,3$ ) in Abhängigkeit von der umgebenden Atmosphäre. Im Gegensatz dazu besitzen reaktive edge plane orientierte MoS<sub>2</sub>-Schichten katalytische Eigenschaften. Durch das Vorhandensein von aktiven Zentren, deren Anzahl durch das S/Mo-Verhältnis bestimmt wird, können Wasserstoffatome chemisorbiert werden [26]. MoS<sub>2</sub> neigt in Gegenwart von Feuchtigkeit zur elektrochemischen Korrosion von Eisen und Stahloberflächen [20]. Es ist nicht brennbar und praktisch unlöslich in Wasser. Bei höheren Temperaturen von 350 °C oxidiert MoS<sub>2</sub> und bildet die Oxidationsprodukte MoO<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>. [31] In nachfolgender Tabelle (1.1) sind die wichtigsten Eigenschaften von MoS<sub>2</sub> dargestellt.

**Tabelle 1.1: Eigenschaften von MoS<sub>2</sub>.**

Material	MoS <sub>2</sub>
Farbe	grauschwarz
Kristallstruktur	hexagonal
Dichte	4,8-4,9 g/cm <sup>3</sup>
Mohssche Härte	1-2
Einsatztemperaturbereich unter Vakuum	-180 bis +350 °C bis 1100 °C
Optische Energiebandlücke	1,8 eV (direkt) 1,23 eV (indirekt) 1,69 eV (indirekt)
spez. elektrischer Widerstand	10 <sup>-1</sup> - 1 Ω cm (c⊥)
Schmelzpunkt	1900 °C
Molare Masse	160,08 g/mol
Aggregatzustand bei p=1013 mbar und T=20 °C	fest
Reibungskoeffizient Vakuum/N <sub>2</sub> -Atmosphäre bei Luftfeuchte	0,03-0,09 0,15-0,3
Oxidationsprodukte	MoO <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub>

[ 26],[ 27], [28], [29] ,[30]

Aufgrund der Eigenschaften von Molybdänsulfid erschließt sich ein interessantes Feld für Einsatzmöglichkeiten in der Industrie wie auch in der Luft- und Raumfahrtforschung. Durch die sehr guten Reibungseigenschaften von MoS<sub>2</sub> unter Vakuumbedingungen wird es als Schmierstoff für mechanisch bewegende Bauteile und Komponenten wie Zahnstangenantriebe, Solar Array Drive Mechanism (SADM) und Antenna Pointing Mechanism (APM) (Mechanismus zum Drehen von Solarmodulen bzw. Ausrichtung von Antennen) verwendet [24]. Im Gegensatz zu Graphit bleibt MoS<sub>2</sub> selbst unter Hochvakuum schmierfähig. MoS<sub>2</sub> ist ein Halbleitermaterial. Das elektrische Leitvermögen von MoS<sub>2</sub> ist äußerst anisotropisch. Bei Raumtemperatur ist das Leitvermögen senkrecht zu den Schichtenblättchen (c||) in etwa 2200mal kleiner als innerhalb der Schichtblättchen (c⊥), wo es im Durchschnitt 10<sup>-1</sup> bis 1 Ωcm beträgt. Beide p-, n-, und innere Leitung kommen in natürlichen MoS<sub>2</sub> Kristallen vor oder können auch durch Dotierung erzeugt werden. [28]

### 1.1.2 Überblick über verschiedene Abscheidungsverfahren und resultierende Schichteigenschaften für MoS<sub>2</sub>

Die Abscheidung dünner Schichten unter Vakuum aus der Gasphase kann in zwei große Gebiete unterteilt werden: PVD (physikal vapour deposition) und CVD (chemical vapour deposition). Bei PVD-Verfahren werden durch physikalische Prozesse wie thermisches Verdampfen, Zerstäubung oder Laserablation eines Festkörpertargetmaterials schichtbildende Teilchen in die Gasphase überführt. Bei CVD- Prozessen werden thermisch-, photonen -oder plasma- induzierte chemische Reaktionen für die Zersetzung gasförmiger Ausgangsstoffe genutzt. Die in Dampfphase befindlichen Teilchen kondensieren auf dem Substrat und es kommt infolge von Nukleations- und Wachstumsprozessen zur Schichtbildung. Bedeutend für die Abscheidung von MoS<sub>2</sub> sind ausschließlich Sputterverfahren (1), IBAD Verfahren (2) oder auch Laserpulsablation (3), welche zu den PVD Prozessen gezählt werden. Die Verfahren werden nachfolgend erläutert.

#### (1) Sputterverfahren

Ein Target wird durch hochenergetische Ionen oder Atomen beschossen. Wird die vom Targetmaterial erforderliche Schwellenergie  $E_{th}$  überschritten, werden Ionen und Neutralteilchen mit Energien von 1 bis 10 eV über eine Stoßkaskade oder direkt abgestäubt. Bei DC- Sputtern werden in einer Gasentladung erzeugte pos. Ar-Ionen auf das als Katode geschaltete Substrat unter Anlegen einer Spannung zwischen Katode und Anode (Target) beschleunigt. Beim R.F.Sputtern wird zwischen den Elektroden eine Wechselspannung für die Abscheidung von Isolator und HL-Schichten angelegt. Höhere Abscheideraten sind in Kombination mit Magnetron Sputtern (Ablenkung der Elektronen im Magnetfeld) möglich. [37]

#### (2) IBAD - Verfahren (Ion Beam Assisted Deposition)

Das IBAD Verfahren ist eine Sonderform des PVD-Verfahrens, das auf der Ionen gestützten Schichtabscheidung mittels Ionenstrahlsputtern bzw. Elektronenstrahlverdampfung basiert. Dabei wird ein durch eine separate Ionensstrahlkanone generierter Ionenstrahl auf die aufwachsende Schicht gerichtet, womit gezielt die Eigenschaften wie Struktur und Dichte gegenüber einfacher Verdampfung verbessert werden können. [4], S.9

#### (3) Laserpulsablation (PLD)

Ein Target wird durch Einwirkung eines fokussierten, gepulsten Laserstrahles ablatiert und der sich ausbildende Teilchenstrom für die Schichtbildung auf dem senkrecht über den Target positionierten Substrat verwendet. Die kinetische Energie  $E_{kin}$  der Teilchen können in Abhängigkeit von den verwendeten Abscheidungsparametern einige 10 eV bis über 100 eV betragen. Für eine effektive Schichtabscheidung und die Garantie einer homogenen

Schichtdicke finden zwischen Laserstrahl und Target sowie zwischen Targetteilchenstrom und zu beschichtenden Substrat Relativbewegungen statt. Ebenso können auch Mehrschichtsysteme sowie Dichte bzw. Brechzahlunterschiede durch geschickte Variation der Abscheideparameter erzeugt werden. [48] Der PLD- Prozess wird im Kapitel (2.1.2) noch einmal näher beschrieben.

Eine Gegenüberstellung der einzelnen PVD- Verfahren ist in Tabelle (1.2) gezeigt. Bei den Sputterverfahren erfolgt eine Unterteilung in R.F. & D.C Sputtern, wobei kombinierte Verfahren mit Magnetron inbegriffen sind. Im Anschluss werden die Ergebnisse kurz diskutiert, auf Besonderheiten und Eigenschaften der MoS<sub>2</sub> Schichten wird näher eingegangen. CVD-Prozesse für MoS<sub>2</sub> Abscheidung wurden im Rahmen einer Literaturrecherche nicht gefunden, weshalb diese in dieser Arbeit nicht näher erläutert werden.



Tabelle 1.2: Zusammenfassung der Literaturrecherche für PVD- Prozesse.

Herstellungsverfahren	IBAD	PLD	DC, DC Magnetron- Sput.	RF, RF-Magnetron- Sputtern
Parameter	2 Ar-Quellen 1000-1100 V & 70mA → Target) 1 Ar-Quelle bei 1000V & 1-6 mA → Substrat, Ar (0,05 Pa)	Nd:YAG ( $\lambda=1060\text{nm}$ , $\tau=10\text{ns}$ ) 5-400J/cm <sup>2</sup> , ( $\lambda=533\text{nm}$ , $\tau=15\text{ns}$ , $H=0,8\text{J/cm}^2$ ) KrF ( $\lambda=248\text{nm}$ ), $H=0,53\text{J/cm}^2$ A= wenige mm <sup>2</sup> bis 50mm <sup>2</sup> $p=10^{-4}-10^{-5}\text{Pa}$ , (Ar $p=0,7-4\text{Pa}$ )	-100+100V, 5-15mA/cm <sup>2</sup> Ar=0,02-3,1 Pa	6 bis 19 x 10 <sup>4</sup> J/m <sup>2</sup> , 10mA/cm <sup>2</sup> Ar (0,2-4Pa)/, H <sub>2</sub> S/Ar 0,26-2,6Pa r.F. 50- 200W
Struktur	amorph bis kristallin (tempern bzw. mit Substratheizung) in Abhängigkeit von den Abscheidparametern, hexagonal	(T=25°C) amorph (T>=300°C) feinkristallin, hexagonal	oft poröse/säulenartige nadelförmige Platten senkrecht zur Substratoberfläche	poröse/säulenartige nadel-förmige Platten senkrecht zur Substratoberfläche (RF) (RFM) → amorph mit kleinen Kristalliten
Orientierung	basale Ebenen parallel zur Oberfläche	edge und basal planes	edge und basal plane von Ar-Druck sowie Stromdichte abhängig	oft edge plane
Stöchiometrie	1,1 – 3	1,1-2,1	0,98 - 1,32	0,88-1,74/ 1,94(H <sub>2</sub> S)
Dichte	4,0-4,8 g/cm <sup>3</sup>	2,1-2,8 g/cm <sup>3</sup>	(DC) 0,77g/cm <sup>3</sup> (DCM) k. Angabe	RF(AT)-2,8/(HT)-2,1 g/cm <sup>3</sup> RFM 1,6 - 4,07 g/cm <sup>3</sup>
Substrat	Si, Stahl, Keramik	Stahl, Si	Stahl	Stahl, Si
Schichtdicke	0,55- 0,8 µm	0,1- 0,5 µm	1-6µm	0,3- 6µm
Substrattemperatur	25 -340 °C	25 - 450 °C	60 °C- 220 °C	60 °C -355 °C
Aufwachsrate	20-40 nm/min	k. Angabe	25-40nm/min	7- 65 nm/ min
Besonderheiten	-diverse Zwischenschichten wie TiN, TiB <sub>2</sub> , BN -Ar-Ionen Implantation bei 180 keV Ar <sup>2+</sup> mit Dosen zwischen 1x10 <sup>15</sup> - 1x10 <sup>16</sup> Ionen/cm <sup>2</sup>	-thermisch und Laser getempert -mit 1-2 Pulsen modifiziert -Abscheidung in inerter Ar- Atmosphäre	Tribometertest bei 25 °C bis 400 °C,	T <sub>sub</sub> =70°C(AT) 220°C(HT)+ Tempern, Target/ Substrat durch vorsputtern gesäubert, Cr <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> 50nm (0,4nm/s); Ti-100 nm, Cr- Haftschrift
Tribologie Testgerät, Gegenpartner, Last,	Pin on disc, Stahlkugel, F=9,8N	Pin on disc, Stahlkugel F=0,5N, Laborluft Pin on flat, Stahlstift, F=1 N, N <sub>2</sub> -Trockenluft	Pin on disc, Stahlk., F=80N für UHV, N <sub>2</sub> Pin on disc, Stahlkugel F=5 N (feuchte Luft)	Pin on disc, F=1N, Stahlkugel Pin on disc, Stahlkugel UHV → F=80N; N <sub>2</sub> → F=0,88N;
Reibungskoeffizient $\mu$	feuchter Luft $\mu=f(\text{Luftfeuchte})$ 60% $\mu=0,08-0,12$ ; 90% $\mu=0,09-0,16$ unter N <sub>2</sub> , $\mu < 0,05$	Laborluft $\mu=0,05-0,25 \rightarrow$ keine Angabe der Luftfeuchte N <sub>2</sub> → $\mu=0,02-0,05$	UHV $\mu=0,02-0,03$ N <sub>2</sub> $\mu=0,02-0,05$ Feuchte Luft (35-50%) $\mu=0,15$	Atm(25-35%) $\mu=0,14-0,2$ Feuchter Luft (50%) $\mu=0,2-0,3$ UHV(AT)=0,01; UHV(HT)=0,03 N <sub>2</sub> $\mu=0,02-0,04$
Arbeitsgas/ Vakuum	Ar	UHV / Ar	Ar	H <sub>2</sub> S/Ar;
Quelle	[10], [11], [12],[13]	[32], [33], [34], [35],[ 36]	[15],[18],[19],[39], [40],	[16]-[19], [35],

### Ergebnisse der gesputterten Schichten

In [17] wurden MoS<sub>2</sub> Schichten mittels R.F.-sputtering bei 70°C (AT) und 220°C (HT) Substratheizung abgeschieden und nachfolgend bei Temperaturen von 100-550°C thermisch in Ultrahochvakuum (UHV) nach behandelt. Es wurde festgestellt, dass eine Rekristallisation bei beiden Filmen bei T<sub>sub</sub>=550 °C erfolgt. MoS<sub>2</sub> Schichten bei Substrattemperaturen von T<sub>sub</sub>=220°C sind thermisch stabiler als Schichten bei T<sub>sub</sub>= 70°C. Roberts hatte in [18] im Jahr 1989 verschiedene Sputtertechniken (R.F.; D.C.; magnetron sputtering) in Bezug auf den Reibungskoeffizienten unter Ultrahochvakuum (UHV) von 1µm dicken MoS<sub>2</sub> Schichten ihren Reibungskoeffizienten miteinander verglichen. Dabei ergaben sich für R.F. bei (AT) sowie für Magnetron bei hoher Leistungsdichte von  $1,9 \times 10^4 \text{ J/m}^2$  gesputterte Filme der geringste Reibungskoeffizient von  $\mu=0,02$  und weniger, wobei die größte Beständigkeit von MoS<sub>2</sub> bei letzteren Verfahren erzielt wurde. Bei Gegenwart von H<sub>2</sub>S neben Ar bei der Abscheidung konnte Jacob in [38] dichte basal orientierte Filme mit einem S/Mo Verhältnis von  $x>1,8$  erzeugen, wobei bis zu dem Stand mit R.F. Sputtern in Ar-Atmosphäre nur Filme  $x<1,6$  möglich waren.

Wang untersuchte in [39] den Einfluss des Ar Druckes und der Kathodenstromdichte auf die Struktur und tribologische Eigenschaften von D.C. magnetron gesputterten MoS<sub>2</sub> Schichten. Eine geringe Kathodenstromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> in Kombination mit einem geringen Argondruck von 0,6 Pa führt zu einer dichten Morphologie mit stark basaler Orientierung parallel zur Substratoberfläche. Dagegen kommt es bei 15 mA/cm<sup>2</sup> zur Bildung von edge planes senkrecht zur Substratoberfläche bzw. bei einem Argondruck von 0,88-3,1 Pa zur nadelförmigen Strukturen mit bevorzugter (100) und (110) edge plane Orientierung. Diese Schichten zeigen bei Fretting-Tests (Schwingverschleiß) eine geringere Beständigkeit und einen höheren Reibungskoeffizienten besonders bei 50% Luftfeuchte. Fleischauer [35] beschrieb das Wachstum von Filmen bei T=200°C in Form von klar orientierten kleinen Blättchen. XRD signalisierte edge planes mit der Orientierung (110) und (100) senkrecht zur Oberfläche.

Kubart [40] führte tribologische Untersuchungen von MoS<sub>2</sub> Schichten ( D.C. Magnetron, 0,2 Pa, Ar ) mit F= 5 N und einem beheizbaren Tribometer (T=25-450°C) in feuchter Luft (50%) durch. Er konnte bei T=150°C eine Reduzierung des Schichtabtrages sowie Reibungskoeffizienten von  $\mu=0,15$  (25°C) auf  $\mu=0,07$  durch Neuorientierung der Kristallite feststellen. Mit steigender Temperatur nehmen jedoch beide Kennwerte durch Oxidationsprozesse wieder den Normalwert bei T=25°C an oder übersteigen diesen.

### Ergebnisse von PLD- MoS<sub>2</sub> Schichten

Für die gepulste Laserschichtabscheidung von MoS<sub>2</sub> kamen [32] Nd:YAG ( $\lambda = 1060 \text{ nm}$ ), frequenzverdoppelte Nd:YAG Laser ( $\lambda = 533 \text{ nm}$ ) bei Donley in [33] sowie bei Zabinski [34],[36] KrF-Excimer Laser ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) zum Einsatz.

1988 hatte Donley [33] MoS<sub>2</sub> Schichten mit  $\lambda = 533 \text{ nm}$  bei einer Fluenz von  $8 \text{ J/cm}^2$  (Substratheizung=  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) eine polykristalline Schicht mit granulärer Struktur und einem gleichem S/Mo Verhältnis wie des heißgepressten MoS<sub>2</sub>- Targets von 1,8 erzeugt. Die Mikrostruktur bei  $T=450 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigte keine Änderung zu  $T=300 \text{ }^\circ\text{C}$  jedoch resultierend mit einem erhöhten S/ Mo Verhältnis von 2,04 Anteil bei stärkerer Kontamination von O (7-10%) und C (15-33%). Verunreinigungen mit C sind auf kleine Mengen im MoS<sub>2</sub> Target zurückzuführen. Andere Autoren gaben den Anteil von O in [36] mit (<1%) und C (5%) an. Die Kristallstruktur wurde als hexagonales MoS<sub>2</sub> bestimmt. Tribologische Untersuchungen mittels pin on flat Tribometer unter Laborluft ergaben Werte im Bereich von  $\mu=0,09\text{-}0,25$ . Jedoch lagen sie hauptsächlich zwischen  $\mu=0,16\text{-}0,2$ . Abgeschiedene Schichten bei einer Wellenlänge von  $533 \text{ nm}$  bei  $T= 200\text{-}300^\circ\text{C}$  zeigten gute Adhäsion auf  $440\text{C}$  Stahl. Jedoch trat der Effekt des splashing (Spritzen von Schmelze) auf, welcher im Durchmesser  $1\text{-}3 \text{ }\mu\text{m}$  große kugelförmige Oberflächenstrukturen erzeugt. Durch höhere energetische Strahlung von  $248 \text{ nm}$ ,  $193 \text{ nm}$ , welche durch KrF bzw. ArF Excimerlaser generiert wird, kann der Effekt vermieden werden. [34]

Fominski führte Versuche in [32] mit  $\lambda = 1060 \text{ nm}$  bei Variation der Abscheidungsbedingungen bei Hochvakuum und inerter Argonatmosphäre bei  $p= 0,7 - 4 \text{ Pa}$  im Fluenzbereich zwischen  $5 - 400 \text{ J/cm}^2$  durch. Das Mo/S Verhältnis  $x$  vergrößert sich bei Zunahme des Ar-Druckes bis  $x \leq 2$  bzw. verringert sich unter UHV bei steigender Fluenz bis  $x \geq 1,1$ . Tribotests mit „pin on disc“ bei  $F=0,5 \text{ N}$  in Laborluft ergaben bei  $H= 5 \text{ J/cm}^2$  (amorph) einen instabilen Reibkoeffizient mit  $\mu=0,25$  sowie bei  $H = 400 \text{ J/cm}^2$  (mikrokristallin) ein  $\mu=0,1$ . Als optimal haben sich die Abscheidebedingungen bei  $H$  von  $400 \text{ J/cm}^2$  und einem Ar-Druck von  $1,3 \text{ Pa}$  für MoS<sub>2</sub> Filme herausgestellt, welche den tribologischen Eigenschaften unter Vakuum-bedingungen abgeschiedener MoS<sub>2</sub> Filme in Bezug auf ihre Abtragsbeständigkeit und den sehr geringen Reibungskoeffizienten von  $\mu=0,05\text{-}0,1$  überlegen waren.

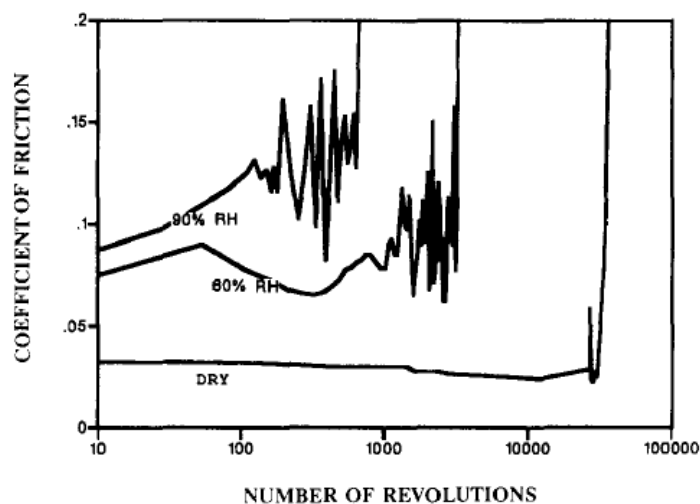
Zabinski hatte [36] MoS<sub>2</sub> Schichten mittels KrF-Excimer bei verschiedenen Substrattemperaturen ( $27^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ ) bei  $H$  von  $0,53 \text{ J/cm}^2$  abgeschieden. Er stellte fest, dass MoS<sub>2</sub> Schichten bei  $T_{\text{sub}}=27^\circ\text{C}$  weitgehend amorph sind. Unter Abscheidung von MoS<sub>2</sub> bei Substratheizung mit  $300^\circ\text{C}$  nukleieren Mo und S Atome in MoS<sub>2</sub> Kristallite größer  $10 \text{ nm}$ . Ein XRD (Röntgenbeugung)-Spektrum signalisiert einen starken (002) Peak. Dieser demonstriert, dass die C-Achse von MoS<sub>2</sub> Kristallen senkrecht zur Substratoberfläche

ausgerichtet ist, was für die Ausbildung von inerten basalen Ebenen verbunden mit einem geringen Reibungskoeffizient steht. Eine Erhöhung der Substrattemperatur von 27 °C auf 300 °C führt zu einer Abnahme des S /M Verhältnisses von 2,1 auf 1,9 [36]. Weiterführende tribologische Untersuchungen in [34] und [36] mit einem pin on flat Tribometer bei  $F=1$  N unter  $N_2$  Trockenluft gegen Stahl ergaben Werte von  $\mu=0,02-0,04$  für  $T=25$  °C und  $T=300$  °C. Laserbestrahlung von  $MoS_2$  in [35] mit 1 bzw. 2 Pulsen bei  $H=0,9$  J/cm<sup>2</sup> zeigte keine Veränderung der Stöchiometrie, Dichte sowie der tribologischen Eigenschaften. Die Einlagerung von  $MoO_3$  konnte aber dadurch reduziert werden.

Lasertempnern bis zu 12 min durch Excimerlaserbestrahlung in [36] von amorphen  $MoS_2$  Schichten mit  $H = 38$  mJ/cm<sup>2</sup> führt zu Rekristallisation, wobei sich Kristalliten kleiner 10 nm bilden. Laut Zabinski wird die chemische Umgebung der S und Mo Atome gleichmäßiger und ähnlich der des heißgepressten Targets. Abtrags- und Verschleißmessungen laser-entspannter Filme zeigten nur kleine Effekte in Bezug auf die tribologischen Eigenschaften, jedoch erhöht sich dadurch die Oxidationsresistenz vergleichbar mit thermisch entspannten  $MoS_2$  Filmen [34].

### Ergebnisse von IBAD- MoS<sub>2</sub> Schichten

Im Gegensatz zu gesputterten porösen MoS<sub>2</sub> Schichten können durch die ionengestützte Abscheidung sehr dichte Filme von bis zu  $4,4 \pm 0,4 \text{ g/cm}^3$  erzeugt werden. Bolster [13] führte Untersuchungen mit TiN, TiB<sub>2</sub> und BN- Zwischenschichten mit Dicken von 10-90 nm. MoS<sub>2</sub> mit Zwischenschicht TiN und TiB<sub>2</sub> zeigen gegenüber BN bessere Beständigkeiten, jedoch hat die Dicke der Zwischenschicht keinen sonderlichen Effekt. Weiterführende Untersuchungen machte Seitzman [12] mit TiN als Zwischenschicht mit 30-40 nm. Sie dient als Diffusionsbarriere zwischen MoS<sub>2</sub> Schicht und Substratmaterial Stahl und soll einer chemischen Vergiftung der Schicht durch das Substratmaterial vorbeugen. Die Lebensdauer von MoS<sub>2</sub> Filmen konnte dadurch geringfügig gesteigert werden. Durch die Verwendung eines MoS<sub>2</sub> Target ergibt sich ein S/Mo Verhältnis von 1-1,3, das durch co-sputtern von Schwefel auf bis zu 3 erhöht werden kann. Verunreinigungen durch O, C werden mit wenigen Prozent angegeben. 2 h Tempern bei 300 °C von amorphen MoS<sub>2</sub> führt zu teilweise kristallinem Material bzw. bei teilkristallinen MoS<sub>2</sub> zu einer vollständigen kristallinen Struktur (hexagonal). Kristallite im Größenbereich von 10-20 nm sind stark parallel zur Substratoberfläche orientiert (basal plane) [13]. Die Orientierung der IBAD MoS<sub>2</sub> Schichten ist nach Seitzman [11] primär vom Ionen (Ar) / Atom (schichtbildende Teilchen) Verhältnis  $R$  und sekundär von der Substrattemperatur abhängig aber nicht von der Schichtdicke. Die stärkste basale Orientierung wird bei  $0,03 \leq R \leq 0,05$  und  $T \leq 150 \text{ °C}$  erreicht. Eine nachträgliche Ar Ionen Implantation bereits abgeschiedener MoS<sub>2</sub> Schichten ( $T=200 \text{ °C}$ ) führt bei geringen Dosen von  $1 \times 10^{15}$  Ionen/cm<sup>2</sup> zu basal orientierten beinahe defektfreien Kristallbereichen in einer amorphen Matrix ohne Beeinflussung des Reibungsverhaltens [11]. Schichten, welche mit höchsten Dosen von  $5 \times 10^{16}$  Ionen/cm<sup>2</sup> bestrahlt wurden, sind amorph und zeigen eine mehr als 75% geringere Lebensdauer beim Tribometertest. Der Einfluss der Umgebungsbedingungen auf den Reibungskoeffizient und die Lebensdauer von MoS<sub>2</sub> gegen Stahl beim pin on disc Tribometertest ist in Abbildung (1.3) dargestellt.



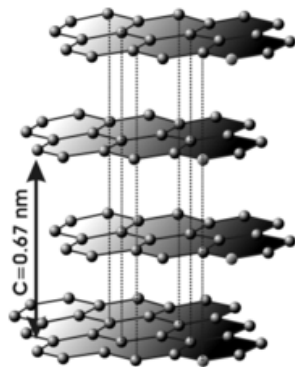
**Abbildung 1.3: Reibkoeffizient von MoS<sub>2</sub> in Trockenluft (dry air) und bei Luftfeuchte (RH). [13]**

## 1.2 Superharter amorpher Kohlenstoff

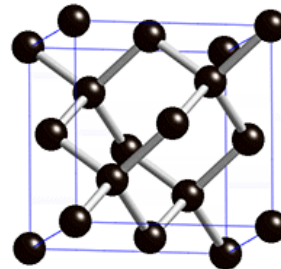
### 1.2.1 Eigenschaften von amorphen Kohlenstoff

Aufgrund ihrer besonderen mechanischen Eigenschaften sind amorphe diamantartige Kohlenstoffschichten von zunehmender Bedeutung für industrielle Anwendungen, wie z.B. stark beanspruchte Werkzeuge (Hartmetallbohrer) und Bauteile (Kugellager). Neben einer hohen Verschleißbeständigkeit zeichnen sich diese Kohlenstoffschichten durch sehr niedrige Reibwerte von  $\mu = 0,12-0,15$  zum Beispiel gegenüber Stahl und eine sehr gute chemische Beständigkeit aus. Weiterhin ist ihre enorme Härte von 60-65 GPa, verbunden mit einer gleichzeitig geringen Oberflächenrauigkeit  $R_a$  von weniger als 100 nm ein entscheidender Vorteil im Vergleich zu konventionellen Hartstoffschichten. [64]

Amorpher Kohlenstoff, der sich in die Gruppe der sogenannten DLC (Diamond Like Carbon) Schichten einreicht, besteht aus  $sp^2$  und  $sp^3$  - hybridisierten Kohlenstoffatomen, wobei sich die Eigenschaften des Gefüges aus dem Verhältnis der beiden Bindungsteile ergeben. Die Hybridisierung von Kohlenstoff soll nun folgend kurz erläutert werden. Aufgrund der Eigenschaft, Hybridorbitale bilden zu können, tritt Kohlenstoff in mehreren Modifikationen auf, von denen zwei mit einer kristallinen Form bekannt sind:



**Abbildung 1.4: hexagonale Struktur von metallisch glänzenden Graphit, Dichte=2,26 g/cm<sup>3</sup>. [56]**



**Abbildung 1.5: Kristallstruktur von farblosen Diamant, Dichte 3,51 g/cm<sup>3</sup>. [53]**

Des Weiteren gibt es verschiedene Modifikationen von  $C_n$ = Fullerenen mit geringerer Dichte als Graphit. Die Elektronenkonfiguration von atomarem Kohlenstoff ist  $1s^2 2s^2 2p^2$  und gibt die Besetzung der einzelnen  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ -Orbitale mit Elektronen an. Die Hybridorbitale bestimmen die Bindungsverhältnisse zu den Nachbaratomen. Bei der  $sp^3$  Hybridisierung bilden die  $3p$ -Orbitale und das  $2s$ -Orbital vier energetisch gleichwertige  $sp^3$ -Orbitale aus, von denen jeweils eines mit einem Valenzelektron besetzt ist. Im Gegensatz dazu werden bei der  $sp^2$ -Hybridisierung aus den zwei  $2p$ -Orbitalen und dem  $2s$ -Orbital drei  $sp^2$ -Orbitale mit drei Valenzelektronen ausgebildet. Die Kohlenstoffatome des Graphits sind  $sp^2$ -hybridisiert, wobei im Gegensatz dazu die Kohlenstoffatome des Diamants  $sp^3$ -hybridisiert sind.

Die speziellen Eigenschaften von Graphit und Diamant wurden in [65] beschrieben. Ist der  $sp^3$  Gehalt in amorphem Kohlenstoff größer als 80 %, spricht man von tetraedisch amorph gebundenen Kohlenstoff (ta-C) [64]. Diese wasserstofffreien amorphen Kohlenstoffschichten sind aufgrund ihrer Diamant ähnlichen Bindungseigenschaften superhart, thermisch stabil bis ca. 600°C sowie optisch teiltransparent. Insbesondere die Härte steigt mit größer werdendem Anteil an  $sp^3$ -Bindungen proportional. Amorphe Kohlenstoffschichten, welche mit Vakuum-Bogen-Beschichtung (Arc) [66] oder Laserpulsabscheidung (PLD) [64] abgeschieden werden können, erreichen Dichten bis 3,3 g/cm<sup>3</sup>. Damit ist die Dichte zwischen der von Graphit und Diamant einzuordnen. Weitere spezifische Eigenschaften von ta-C sind in Tabelle (1.3) gezeigt.

**Tabelle 1.3: Eigenschaften der am LIM Mittweida der HTWM mittels sukzessivem Laserpulsabscheiden und t-empnen erzeugten ta-Schichten.**

<b>Material</b>	<b>ta-C</b>
<b>Kristallstruktur</b>	<b>amorph</b>
<b><math>sp^3</math>-Bindungsanteil</b>	<b>80 - 85%</b>
<b>optische Energiebandlücke</b>	<b>1,8 - 2,2 eV</b>
<b>Dichte</b>	<b>3,2-3,3 g/cm<sup>3</sup></b>
<b>Schichteigenspannungen</b>	<b>→ 0GPa</b>
<b>Härte</b>	<b>60 - 65 GPa</b>
<b>Elastizitätsmodul</b>	<b>880 - 920 GPa</b>
<b>Reibungskoeffizient</b>	<b>0,12 - 0,15 (Laborluft)</b>
<b>kritische Last Ritztest d<sub>ta-C</sub>=2 µm</b>	
<b>WC-Hartmetall</b>	<b>50-60N</b>
<b>Stähle mit Zwischenschicht</b>	<b>25-30N</b>
<b>Wärmeleitfähigkeit</b>	<b>9,2·10<sup>-2</sup> W/cmK</b>
<b>Absorptionskoeffizient bei 248 nm</b>	<b>1,8·10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup></b>

[64]

Die Einsatzgebiete von DLC-Schichten sind sehr weitreichend Sie eignen sich besonders für tribologische Anwendungen, zur Beschichtung von optischen Komponenten, als Schutzschicht für Verschleißanwendungen, als Barrierschicht zum Schutz vor chemischen Angriffen sowie zur Erhöhung der Verträglichkeit im Körper (Biokompatibilität). [77], S.4

Um die Reibungseigenschaften von ta-C gezielt zu verbessern, wird die ta-C Schichtoberfläche modifiziert bzw. in weiteren Verfahren nano- und mikrostrukturiert.

### 1.2.2 Modifikation von ta-C Schichten

Eine Modifikation von ta-C, d.h. eine Veränderung bzw. eine Anpassung der Oberflächeneigenschaften von ta-C für den tribologischen Einsatz und einen geringeren Reibungskoeffizient, wird durch eine senkrechte Bestrahlung der ta-C Schicht mittels KrF-Excimerlaserpulsbestrahlung ( $\lambda = 248\text{nm}$ ) erreicht. Diese erfolgt durch die Nutzung eines stehenden Laserstrahles ohne die Veränderung des Laserstrahlquerschnittes durch Strahlformungseinrichtungen. Die ta-C Oberfläche wird mit Einzelpulsen in einem Bereich von  $100\text{ mm}^2$  bestrahlt, der durch eine Blende im Strahlengang begrenzt wird. Dabei wurden auf einer Probe zwei Felder mit 2 bzw. 4 Pulsen bei einer Fluenz von  $0,22\text{ J/cm}^2$  erzeugt sowie ein Feld bei einer zweiten Probe mit 2 Pulsen bei einer Fluenz von  $0,33\text{ J/cm}^2$ .

### 1.2.3 Mikrostrukturierte ta-C Schichten

Ähnlich wie die Modifikation erfolgte die Mikrostrukturierung ebenfalls durch die Verwendung eines KrF-Excimerlasers. Dabei bringt man die Strukturen in die ta-C Schicht mittels Maskenprojektionsverfahren ein. N1 polierte Stahlproben wurden mit  $2\text{ }\mu\text{m}$  ta-C beschichtet, in welche im Anschluss, wie in Abbildung (1.7) gezeigt, Gitter mit  $2\text{ }\mu\text{m}$  Gitterperiode bei einer Fluenz von  $10\text{ J/cm}^2$  mit  $0,8\text{ }\mu\text{m}$  Tiefe erzeugt wurden. Eine Fläche von  $1\text{ mm}^2$  kann mit 5 Pulsen mikrostrukturiert werden. Größere Flächen, wie in Abbildung (1.6), können sequenziell erzeugt werden. [67]

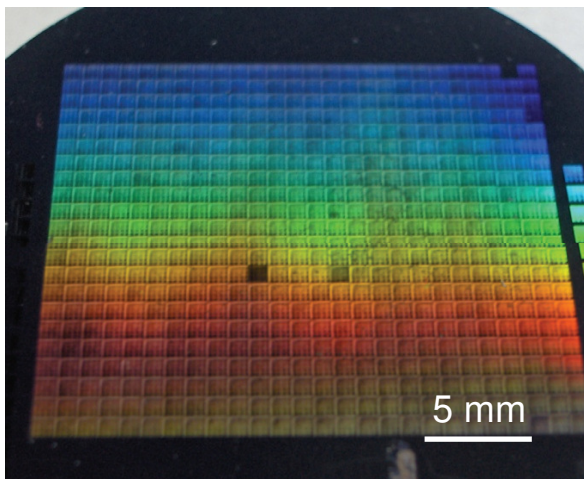


Abbildung 1.6: Matrix einer mikrostrukturierten ta-C Schicht.[67]

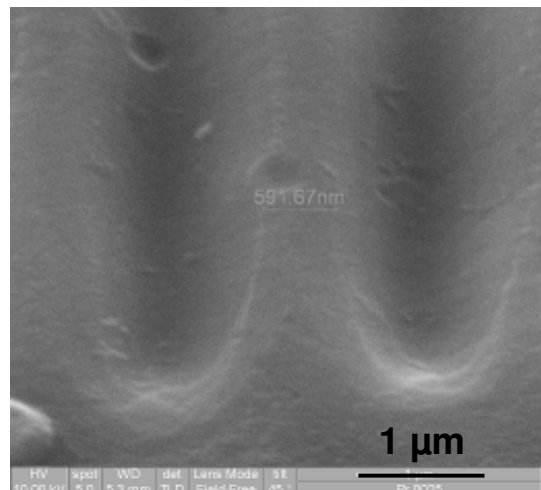


Abbildung 1.7: Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM) der in ta-C eingebrachten Struktur.[67]



### 1.2.4 Nanostrukturierte ta-C Schichten mittels Femtosekunden( fs)-Laser

Sogenannte Ripple, in der Literatur auch als LIPPS (Laser induced periodical surface structures) bezeichnet, sind selbstorganisierende Oberflächenstrukturen, die durch Laserbestrahlung eines Festkörpermaterials wie z.B. Stahl oder Kupfer bei einer Wellenlänge zwischen  $\lambda = 193$  nm und  $\lambda = 1064$  nm entstehen. Diese sind in Abbildung (1.8) gezeigt. Die Orientierung und Periodizität der Ripple hängt von der Polarisierung, dem Einfallswinkel, der Fluenz sowie von der Anzahl der Pulse ab. Die Ausrichtung der Ripple erfolgt immer senkrecht zu der Polarisierung des Laserstrahls. Betrachtet man die Ausbildung der periodischen Strukturen in Abbildung (1.9), so ergeben sich Perioden von 500 nm bis 600 nm mit Tiefen von 400 nm bis 500 nm. Als nano-strukturiertes Material kam ebenfalls N1 polierter Stahl mit 2  $\mu\text{m}$  ta-C zum Einsatz, welches mit einem fs Laserstrahl (Strahldurchmesser= 55  $\mu\text{m}$ ) bei 2,3 J/cm<sup>2</sup> und einer Scangeschwindigkeit von 3300 mm/min abgerastert wurde. [67]

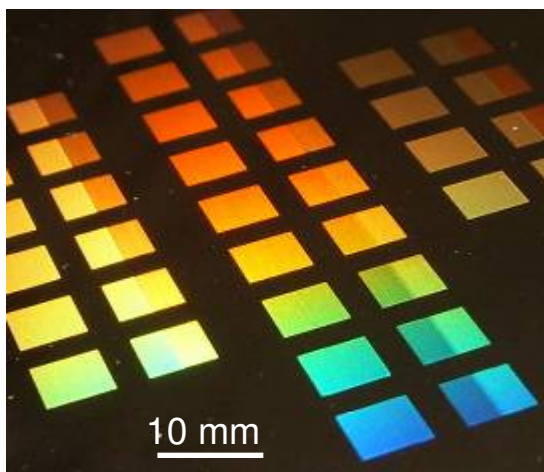


Abbildung 1.8: Matrix einer nano-strukturierten ta-C Schicht. [67]

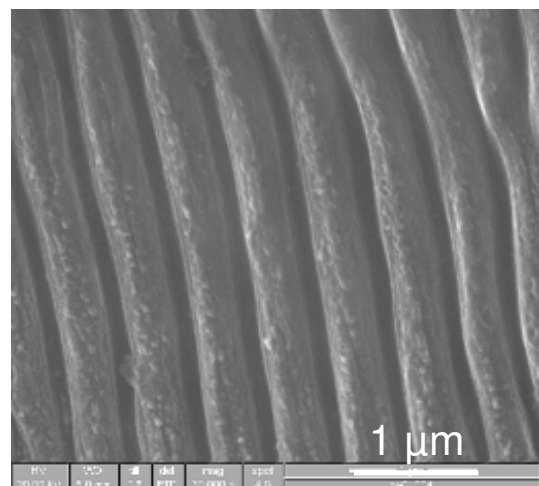


Abbildung 1.9: Rasterelektronen-mikroskopaufnahme (REM) der Ripple. [67]

## 2 Versuchsaufbau und Vorbetrachtungen für zu verwendete Verfahren

### 2.1 Laserpulsabscheidung (PLD)

Laut [3] setzt sich die Laserpulsabscheidung, englisch auch Pulsed Laser Deposition genannt, aus folgenden Teilschritten zusammen.

(1) Der Laserstrahl wird mit Hilfe von Strahlführungs- und Strahlformungseinrichtungen auf das Target fokussiert und dabei nur in einem oberflächennahen Bereich absorbiert. Dadurch werden sehr hohe Energieflussdichten in einem kleinen Volumenbereich erreicht. Die Absorptionstiefe der Strahlung ist von der Wellenlänge sowie vom Targetmaterial abhängig. Innerhalb des bestrahlten Bereiches erfolgt eine Energieabgabe von den auftreffenden Photonen an die freien Elektronen der Metalle bzw. zur Anregung von Molekül /- und Gitterschwingungen. Überschreitet die Fluenz der Laserstrahlung die Schwellfluenz des Targetmaterials, bei der ein Abtrag stattfindet, so kommt es innerhalb mehrerer 10 ns zu einer Erwärmung bis hin zu einer Überschreitung der Verdampfungstemperatur des Materials. Dabei wird das Targetmaterial aufgeschmolzen und bestehende Bindungen zerstört. Durch die enorm schnelle Aufheizung baut sich innerhalb eines kleinen Volumenbereiches ein sehr großer Druck auf. Teilchen und Teilchenverbände, sogenannte Droplets, verlassen mit sehr hohen kinetischen Energien die Targetoberfläche und bilden einen Teilchenstrom, der sich senkrecht über dem Targetmaterial ausbreitet. [3]

(2) Ein Teil des Laserstrahlpulses wird in dem sich ausbildenden Teilchenstrom absorbiert, wodurch es zu Ionisation und damit zur Plasmaausbildung kommt. Dabei sinkt die Energiedichte der Laserstrahlung auf der bestrahlten Oberfläche. [3]

(3) Das gebildete Plasma heizt sich infolge von Absorption des Restlaserpulses auf und expandiert. Ionen, Elektronen, Atome und auch schon oben genannte Droplets werden ausgestoßen. [3]

Die Eigenschaften des Plasmas, d.h. die räumliche Verteilung, Anzahl, Ionisierungsgrad sowie die kinetische Energie der ablatierten Teilchen werden durch die Laserstrahlparameter wie Fokusgröße, Strahlqualität und Energieflussdichte, Energieverteilung sowie Pulsfrequenz bestimmt [4], S.21.

## 2.2 Versuchsaufbau für MoS<sub>2</sub>

Zur lasergestützten Abscheidung von Molybdänsulfidschichten wird ein KrF – Excimerlaser LPX Pro 305 Abbildung (2.1) der Firma Lambda Physik genutzt. In der Tabelle sind die technischen Angaben des Lasers laut Hersteller [68] gezeigt.

**Tabelle 2.1.: Technische Angaben des Lasers LPX Pro 305. [68]**

Wellenlänge $\lambda$	[nm]	248
max. Pulsenergie $E_{\text{Pmax}}$	[mJ]	1200
Pulsdauer $\tau_p$	[ns]	25
max. Pulswiederholfrequenz	[Hz]	50



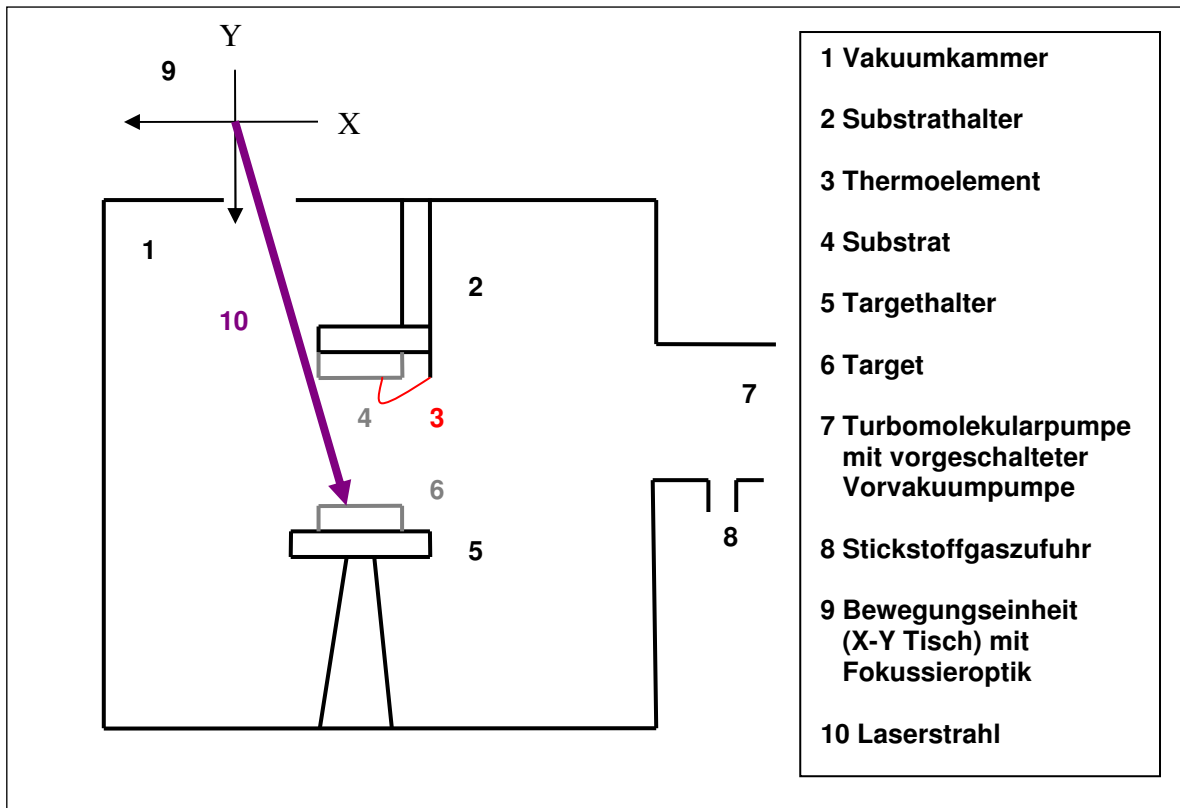
**Abbildung 2.1: Laser mit Strahlführung.**

Ein prinzipieller Aufbau der Abscheidungskammer ist in Abbildung (2.2) auf der folgenden Seite dargestellt. Über Strahlführungs- und Strahlformungseinrichtungen wird der von dem Laser ausgekoppelte Strahl über eine Spiegelanordnung und ein Fokussiersystem in die Vakuumapparatur eingekoppelt und auf einen kleinen Bereich auf dem Target fokussiert.

Dabei ist es durch bewegliche X-Y- Koordinatentische mit einer Strahlformungseinrichtung möglich, eine direkte Strahlablenkung in Form von vorgegebenen Kreis- oder Spiralbahnen bei Variation des Targetabfahrbereiches sowie der Vektorgeschwindigkeit des Laserstrahles auf der Targetoberfläche zu realisieren.

Senkrecht im Abstand von 7 cm in Ausbreitungsrichtung der ablatierten Teilchen befindet sich das Substrat, welches am Substrathalter mit Heizer fixiert ist. Weiterhin bietet der Substrathalter mit integriertem Thermoelement die Möglichkeit, das Substrat in einen Temperaturbereich bis über 800 °C Grad kontrolliert aufzuheizen.

Um eine größere freie Weglänge der ablatierten Teilchen zu erreichen, findet der Abscheidungsprozess im Hochvakuum statt. Dafür kommt eine Vorvakuumpumpe mit nachgeschalteter Turbomolekularpumpe zum Einsatz, welche den Rezipienten auf einen Druck von  $1 \cdot 10^{-4}$  Pa evakuiert. Die Druckkontrolle erfolgt durch ein geeignetes Vakuummessgerät. Für die Probenentnahme kann die Vakuumkammer mit Stickstoff belüftet werden



**Abbildung 2.2: Abscheidungskammer mit Anlagenapparaturen.**

Die in dieser Diplomarbeit genutzten ta-C beschichteten Proben wurden nicht eigenständig abgeschieden, sondern vom LIM Mittweida zu Verfügung gestellt. Eine ausführliche Darstellung der Erzeugung von tetraedisch amorphen Kohlenstoff mittels PLD ist von Rost [77], S.5-7 beschrieben wurden.

## 2.3 Grundlagen der Tribologie

In diesem Kapitel sollen die tribologischen Grundlagen näher erklärt werden. Tribologie ist die Lehre von der wissenschaftlichen Erforschung und der technischen Anwendung und Beeinflussung von Eigenschaften und Vorgängen zwischen aufeinander einwirkenden, relativ zueinander bewegten oder in bewegten oder in Bewegung gesetzten Oberflächen, kurz Tribosystem. Diese bezieht sich sowohl auf Festkörper untereinander als auch auf Festkörper und ihre flüssige oder gasförmige Umgebung. [58]

Die Tribologie beschäftigt sich konkret mit den Gebieten der Reibung, Verschleiß und Schmierung sowie deren Wechselwirkungen. Als Beispiel dafür gilt die Minderung der Reibungskraft, der Verschleiß in Lagern, Verzahnungen und Führungen durch die Wahl von geeigneten Schmierstoffen bzw. der Einsatz geeigneter Materialpaarungen, die zu einer Optimierung und damit zu einer Reduzierung von Reibung und Verschleiß führen. [58] Nachfolgend werden die einzelnen Gebiete der Tribologie beschrieben.

### Reibung

Bei Reibung handelt es sich um einen Bewegungswiderstand. Dieses äußert sich durch Widerstandskräfte  $F_R$  sich berührender Körper gegen die Einleitung einer Relativbewegung (Haftreibung) oder Aufrechterhaltung (Gleitreibung). Die bei einem Tribosystem auftretenden Reibungszustände werden durch die Stribeckkurve beschrieben (Abbildung 2.3), welche für den Fall der hydrodynamischen Reibung gilt. [62]

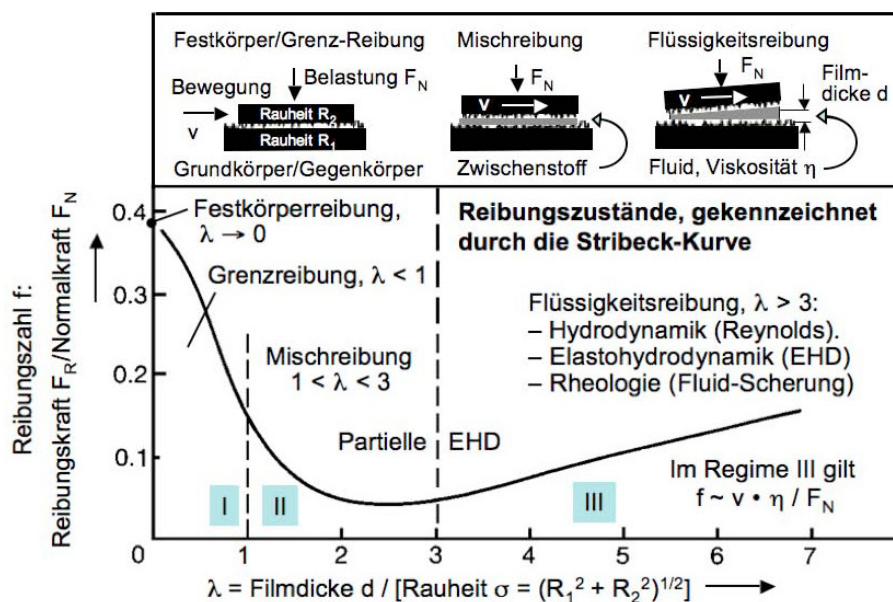


Abbildung 2.3: Stribeckkurve. [62]

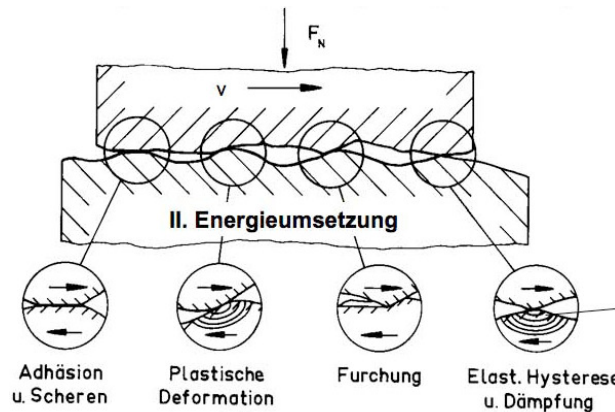
Aufgrund der leicht gegeneinander zu verschiebenden Sandwichstruktur von  $\text{MoS}_2$  wird von einem ähnlichen Reibungsverhalten ausgegangen, welches bei Flüssigkeiten existiert. Die Reibungszustände können wie folgt klassifiziert werden:

- **Festkörperreibung:** Reibung beim Kontakt fester Körper. [62]
- **Grenzschichtreibung:** Sonderfall der Festkörperreibung, Reibung zwischen festen Grenzschichten wie z.B. Oxidschichten mit im Vergleich zum Grundmaterial verbesserten Eigenschaften. [57]
- **Grenzreibung:** Festkörperreibung, bei der die Oberflächen der Reibpartner mit einem molekularen Grenzschichtfilm bedeckt sind. Bildung von reibungsmindernden leicht scherbaren Schichten auf den Oberflächen durch Pysisorption, Chemisorption und tribochem. Reaktion mit Wirkstoffen aus dem Schmierstoff. [52]
- **Flüssigkeitsreibung:** Reibung in einem die Reibpartner lückenlos trennenden flüssigen Film, der hydrostatisch oder hydrodynamisch erzeugt werden kann. [62]
- **Mischreibung:** Reibung, bei Koexistenz von Grenzreibung und Flüssigkeitsreibung. Belastung wird teilweise vom Schmierfilm durch hydrodynamische Wirkung, teilweise durch Festkörperkontakt im Bereich der Profilsitzen (Rauheitskontakten) aufgenommen. [57]

Jeder Reibungsvorgang erfordert einen Energieaufwand. Physikalisch betrachtet, kann nach [63] eine Energiebilanz der Einzelprozesse für Festkörperreibung gemacht werden:

- **Energieeinleitung (I):** erfolgt bei einem System durch die vorliegende tribologische Beanspruchung.
- **Energieumsetzung (II):** verursacht durch Reibungsmechanismen wie Deformationsprozesse in mikroskopischen und makroskopischen Bereichen, aber auch durch Adhäsions- und Furchungsprozesse.
- **Energiedissipation(III):** erfolgt meistens durch die Entstehung von Reibungswärme in den Kontaktpartnern.

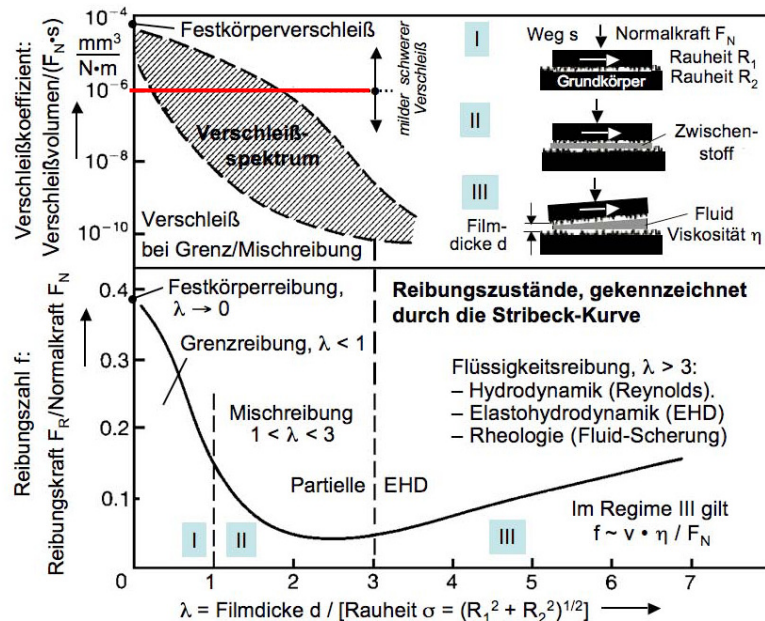
In Abbildung (2.4) sind die grundlegenden Reibungsmechanismen vereinfacht dargestellt.



**Abbildung 2.4: Darstellung der grundlegenden Reibungsmechanismen. [61]**

## Verschleiß

Allgemein gilt als Verschleiß der durch mechanischen Kontakt und Relativbewegung eines Gegenkörpers hervorgerufene fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers [59]. Dieser Vorgang ist infolge der Minderung des nutzbaren Materials generell unerwünscht. Allerdings gibt es auch Ausnahmen, bei denen der Verschleißprozess technisch gewünscht ist, wie z.B. das Einlaufen von Gleitlagern [60]. Das Verschleißspektrum tribologischer Systeme ist in Abbildung (2.5) gezeigt, wobei die jeweilige Verschleißrate eines Körpers in  $[\text{mm}^3/\text{Nm}]$  angegeben wird.



**Abbildung 2.5.: Verschleißspektrum für die Reibungszustände tribolog. Systeme. [62]**



Man unterscheidet zwischen:

- schwerem Verschleiß aufgrund von Festkörperreibung und
- mildem Verschleiß bei Grenz- und Mischreibung. [62]

Die rote Grenze in Abbildung (2.5), welche beide Verschleißzustände voneinander trennt, beträgt  $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  [62]. Das Ausmaß der Materialschädigung ergibt sich aus der Größe der Verschleißpartikel sowie dem Abtransport dieser, wobei die Größe der Partikel vom jeweilig dominierenden Verschleißmechanismus bestimmt wird. [60]

### Verschleißarten

In Abhängigkeit von der tribologischen Beanspruchung und der Struktur des Tribosystems ergeben sich unterschiedliche Verschleißerscheinungsformen.

- mechanischer Verschleiß
- mechanisch- chemischer (tribochemischer) Verschleiß
- elektroerosiver Verschleiß [60]

Eine Übersicht der Verschleißarten ist in Tabelle (A-1) gezeigt.

### Verschleißmechanismen

Die Verschleißmechanismen werden durch die Einwirkung der Beanspruchungsart wie Gleiten, Rollen, Stoßen etc. auf die Elemente des Tribosystems verursacht. Es handelt sich um physikalische und chemische Prozesse, die hierbei vorwiegend ablaufen [60]. Dabei äußern sich diese in Form von Wechselwirkungen zwischen dem Prüf- und Reibpartner, dem umgebenden Medium und einem eventuell gegebenen Zwischenstoff. [6]

Die wichtigsten Mechanismen sind:

**Abrasion:** Tritt auf, wenn die Randschicht von einem der beiden Reibpartner durch Rauheitsspitzen bzw. sehr harte Partikel verletzt wird. Es kommt zum Materialabtrag unter der Ausbildung von Kratzern, Riefen, Wellen sowie Mikrozerspanung. [6],[60]

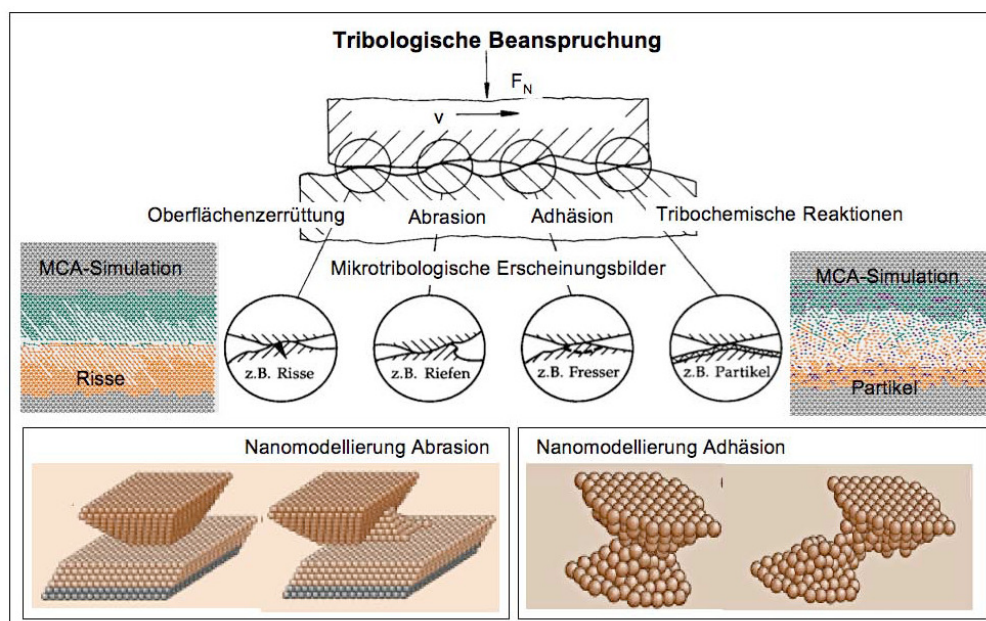
**Adhäsion:** Ist die Wechselwirkung von Gleitpartnern, wobei es zur Ausbildung und Trennung von Haftverbindungen kommt. Dabei liegen die Gleitpartner fest aufeinander und haften durch Adhäsion aneinander, welches zur lokalen Verschweißung der Partner führt. Beim Gleiten werden diese Verbindungen getrennt und es kommt zur Bildung von Fressern, Löcher und Kuppen durch Partikelablösung. Dieses passiert aufgrund von Mangel-schmierung. [6], [60]



**Oberflächenzerrüttung:** Schlag- und Druckwechselbeanspruchungen führen zur Ermüdung und Rissbildung in Oberflächenbereichen, wobei es an den Korngrenzen zur Rissauslösung und zur Ablösung ganzer Kornbereiche kommt. [6], [60]

**Tribochemische Reaktionen:** Entstehung von Reaktionsprodukten durch die Wirkung von tribologischer Beanspruchung bei chemischen Reaktionen von Prüfkörper, Reibpartner und angrenzendem Medium. [6]

In nachfolgender Abbildung (2.6) werden die Verschleißmechanismen mit Verschleißerscheinungsformen veranschaulicht.



**Abbildung 2.6. : Darstellung der grundlegenden Verschleißmechanismen mit Verschleißerscheinungsformen. [62]**

## **Schmierung**

Eine Schmierung bewirkt eine Verlagerung der Reibung in ein anderes Medium. Wenn zwei Festkörper aneinander reiben, so findet eine äußere Reibung statt. Durch die Verwendung eines geeigneten Schmierstoffes (Öl, Feststoff) wird die Reibung ins Innere des Schmiermediums verlagert, welches man als innere Reibung bezeichnet. Neben der Reibungsverlagerung haben Schmierstoffe noch andere positive Auswirkungen auf Tribosysteme:

- Trennen der Kontaktpartner
- Verbesserung der Wärmeabfuhr (Kühlung)
- Gewährleistung des Korrosionsschutzes
- Schutz gegen von außen eindringende Verunreinigungen
- Schwingungsdämpfung
- Verminderung von Reibung und Verschleiß

Es werden dabei verschiedene, in der Stribeckkurve (Abbildung 2.3) gekennzeichnete Reibungs- bzw. Schmierzustände durchlaufen, welche durch die Oberflächenrauheit, die geometrische Art und Anordnung der Kontaktpartner sowie durch die Geschwindigkeit und Art der Belastung beeinflusst werden. [62]

Insbesondere Festschmierstoffe wie  $\text{MoS}_2$  erfüllen 2 Hauptaufgaben:

- Erhöhung des Traganteils aufeinander liegender Flächen durch Fließglättung  
Die Fließgrenze der Materialoberfläche wird durch Einglättung der Rauheitsspitzen des Materials bei Einwirkung einer Kraft überschritten, wenn. Jedoch bedeutet das aber infolge einer plastischen Deformation der Spitzen eine Erhöhung des Traganteils. Durch die Fließglättung werden bestehende Täler im Material aufgefüllt, wobei die darin vorhandenen Festschmierstoffe teilweise frei werden und weitere Flächen schmierwirksam belegen. [ 31]
- Vergütung der Oberfläche  
Je nach Werkstoff und Belastungsart wird während des Gleitvorganges der Festschmierstoff in die Metalloberfläche eingearbeitet und zur chemischen Reaktion angeregt. [31]

Das verwendete tribologische Messsystem sowie die Messgrößen werden in Kapitel (2.4.3) vorgestellt.

## 2.4 Untersuchungsmethoden für die Schichtcharakterisierung

### 2.4.1 Rauigkeit und Schichtspannungen mittels Oberflächenprofilometer

Die Bestimmung der in MoS<sub>2</sub> Schichten enthaltenen Spannungen findet mit einem zur Verfügung stehenden Oberflächenprofilometer Dektak 3030 exsitu statt. Grundprinzip des Messverfahrens ist die Analyse der Krümmungsänderung des Substratmaterials. Dabei wird vor und nach erfolgtem Abscheidungsverfahren die Krümmung des 650 µm dicken Siliziumsubstrates (111) mit einem Indenter (Abbildung 2.7) über eine definierte Wegstrecke detektiert. Unter der Voraussetzung, dass die Schichtdicke  $d$  sehr viel kleiner als die Substratdicke  $d_s$  ist, sowie die Spannungsverteilung im Substrat linear mit der Dicke verläuft, kann für die Berechnung der Schichtspannung die Stoneygleichung [1] verwendet werden.

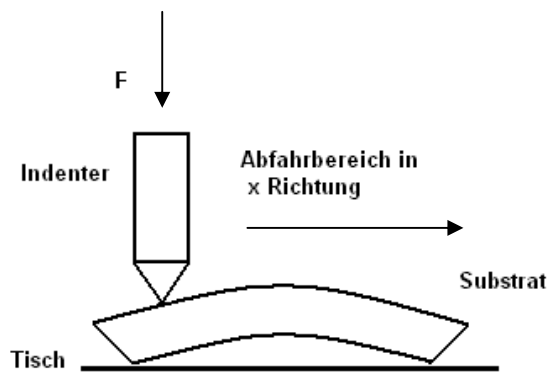


Abbildung 2.7.: Messprinzip der Substratkrümmung mittels Oberflächenprofilometer.

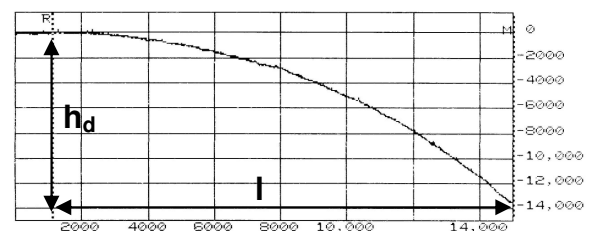


Abbildung 2.8: Messkurve vom Oberflächenprofilometer.

Aus der Messkurve in Abbildung (2.8) ergibt sich für die Berechnung des Biegeradius  $r$  mit Gleichung 2.1 die Höhendifferenz  $h_d$  und der horizontale Verfahrweg  $l$ .

$$r = \frac{l^2 + h_d^2}{2h_d} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Durch das Einsetzen des Krümmungsradius  $r$  sowie der exsitu bestimmten Schichtdicke  $d$  mittels Oberflächenprofilometer in die Stoney-Gleichung kann die Spannung  $\sigma$  der MoS<sub>2</sub> Schicht berechnet werden.

$$\sigma = \frac{E \cdot d_s^2}{6 \cdot (1 - \nu_s) \cdot d} \cdot \left( \frac{1}{r_N} - \frac{1}{r_0} \right) \quad \text{Gleichung (2.2): Stoney-Gleichung}$$

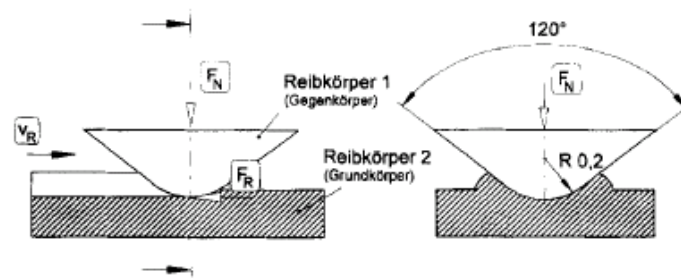
- $\sigma$  - Schichtspannung
- $r_0$  - Krümmungsradius des Substrates (unendlich)
- $r_N$  - Krümmungsradius des Substrates nach der Beschichtung

$E$	-	Elastizitätsmodul des Substrates	(Silizium $E = 220 \text{ GPa}$ )
$d_s$	-	Substratdicke	(Silizium $d = 650 \mu\text{m}$ )
$\nu_s$	-	Poisson - Zahl des Substrates	(Silizium $\nu_s = 0,3$ )
$d$	-	Schichtdicke	

Weiterhin wird dieses Messgerät auch genutzt, um die Schichtdicke am Übergangsbereich Substrat-Schicht sowie die Rauigkeit von Molybdänsulfidschichten über einen vordefinierten Messbereich zu ermitteln. Die Schichtrauigkeit wird über eine Messlänge von 1mm auf 3 unterschiedlichen Stellen auf der Probe bestimmt und anschließend gemittelt.

## 2.4.2 Haftfestigkeit mittels Ritztest

Der Ritztest ist nach DIN EN 1071 Teil 3 [2] ein Verfahren zur Prüfung der Haftfestigkeit von Beschichtungen durch Ritzen mit einem Diamant bei konstanter bzw. kontinuierlich erhöhender Normalkraft  $F_N$ . Der Indenter in Abbildung (2.9) hat eine Rockwell- C-Geometrie, d.h. der Öffnungswinkel des Kegels beträgt  $120^\circ$  bei einem Spitzenradius von  $0,2 \text{ mm}$ . Dabei wird eine Ritzspur durch das Abgleiten der Diamantspitze über die Probe in die Schichtoberfläche generiert, um eine Adhäsion oder Kohäsionsversagen des Systems Schicht/ Grundwerkstoff zu erreichen. In den durchgeführten Versuchen wurde die Schädigung durch eine Prüfung mit kontinuierlich ansteigender Kraft erzeugt. Für die Untersuchungen kamen ein Gerät der Firma CSM Instruments sowie ein IPA- Scratchtester (hergestellt vom Fraunhofer- Institut für Produktionstechnik und Automatisierung Stuttgart) zum Einsatz.

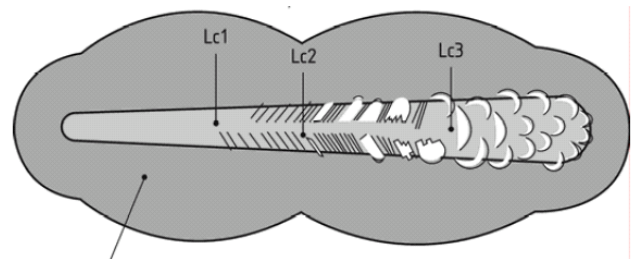


**Abbildung 2.9: Scratch-Test zur Untersuchung der Abrasionsbeständigkeit. [9]**

Die Auswertung erfolgt mit einer zu Verfügung stehenden Software, in welcher graphisch die Abhängigkeit der Reibkraft  $F_R$  und der Schallemission von der Normalkraft  $F_N$  dargestellt wird. Im Reibkraft-Diagramm wird zusätzlich der Verlauf des Reibungskoeffizienten  $\mu$  angezeigt, der sich durch  $\mu = F_R/F_N$  berechnen lässt. Eine kontinuierliche Erhöhung der Last

führt allgemein zu einer ansteigenden Reibkraft  $F_R$  nach dem Aufsetzen und Abgleiten des Indenters auf der Probe, wobei  $F_R$  bei Schichtversagen überdurchschnittlich stark ansteigt. Weiterhin wird für die Beurteilung der Schichten die Schallemission genutzt. Ein Ausschlag von 100% signalisiert komplettes Schichtversagen, welches auf entstehende Risse und Schichtabplatzungen zurückzuführen ist. Um die Versagensformen bzw. Haftfestigkeiten der Ritzspuren zu klassifizieren, werden ihnen sogenannte kritische  $L_c$ -Werte zugeordnet. Sie dienen als Anhaltspunkt, um die Schichteigenschaften genauer zu beurteilen und sie mit anderen Ritztestergebnissen vergleichbar darzustellen zu können.

- $L_{C1}$  - Rissbildung innerhalb oder im Randbereich der Ritzspur
- $L_{C2}$  - Abplatzungen in den Randbereichen der Ritzspur (kohäsives Versagen der Schicht)
- $L_{C3}$  - Grenzflächenversagen Schallemission=100% (adhäsives Versagen der Schicht)



**Abbildung 2.10: Klassifizierung der  $L_c$ -Werte. [2]**

Eine Überprüfung des mittels Software registrierten Schichtversagens findet im Anschluss durch die Begutachtung der Ritzspur mit einem Digitalmikroskop der Firma Keyence statt.

### 2.4.3 Reibungs- und Verschleißverhalten mittels Tribometer

Für die Untersuchung der tribologischen Eigenschaften von laserpulsabgeschiedenen Molybdänsulfidschichten und superharten ta-C Kohlenstoffschichten steht an der HS Mittweida ein Tribometer der Firma CSM Instruments zur Verfügung, welches nach der Pin on disc Methode arbeitet. Das allgemeine Messprinzip ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.

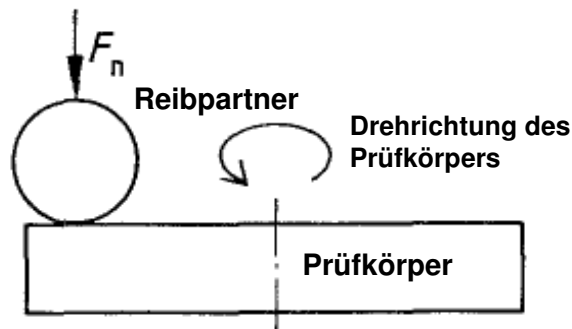


Abbildung 2.11: Messprinzip des Pin on disc Tribometers.

Dabei wird eine Kugel als Reibpartner mit einer definierten Kraft  $F_N$  über einen Prüfkörper (Probe) mit konstanter Winkelgeschwindigkeit gleiten gelassen. Am Prüfkörper wird die Tangentialkraft gemessen, die aufgewendet werden muss, um die Gleitgeschwindigkeit konstant zu halten (=Reibkraft) [70]. Mit Hilfe einer mit dem Tribometer in Verbindung stehenden Software, kann der Reibkoeffizientenverlauf in Abhängigkeit vom Gleitweg  $s$  der Zeit  $t$  und der Anzahl der Probenumdrehungen graphisch dargestellt werden.

In den durchgeführten Versuchen werden als Reibpartner unbeschichtete sowie ta-C beschichtete Stahlkugeln aus 100Cr6 Stahl mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet.

Als Vorlage für die Versuche wurden die Normen DIN 50320 [6], DIN 50321 [7] und DIN 50324 [8] genutzt. Vor Versuchsbeginn werden die Messparameter am Tribometer eingestellt und die Messbedingungen wie Gleitweg, Luftfeuchte und Raumtemperatur in der Software protokolliert. Die anschließende Übersicht in Tabelle (2.3) zeigt eine Dokumentation der Versuchsparameter und der gegebenen Messbedingungen.

**Tabelle 2.2: Dokumentation der Messdaten.**

Tribometer	Prüfkörper	Reibpartner
Umgebungsmedium: Luft	Substrat	Kugel
Datenerfassungsrate: 1 Hz		
Normalkraft $F_N$ : 1 N, 2 N, 5 N, 10 N	Werkstoff	Werkstoff: 100Cr6 Stahl
Distanz: 100m-1000m bzw. manueller Stopp	Schichtart	WC-Kugel
Gleitgeschwindigkeit: 0,1m/s	Schichtdicke	Durchmesser: 6 mm
Temperatur	Schichtrauhigkeit	
Luftfeuchte	Art der Bestrahlung	Schichtdicke
Kreisbahnradius		

Nach Beendigung des Versuches erfolgt eine optische Begutachtung der Prüfkörperoberfläche unter dem Digitalmikroskop Keyence bei Vergrößerungen zwischen 500x und 5000x. Die Verschleißspur wird auf folgende Merkmale beurteilt:

- Zerstörung der Schicht
- Rissbildung in der Schicht
- Abtrag der erzeugten Strukturen

Für die Verschleißbeurteilung und die Vergleichbarkeit verschiedener Schichten und Strukturen ist es beim Tribometertest erforderlich, den eigentlichen Materialverlust nach Beendigung der Messung zu ermitteln. Dafür wird mit dem Oberflächenprofilmeter der planimetrische Verschleißbetrag  $W_{q,Probe}$  in  $mm^2$  sowie die Breite der Reibspur aufgenommen. Mit Gleichung (2.3), (2.4) ergibt sich das Verschleißvolumen  $W_{V,Probe}$  und die Verschleißrate  $k_{Probe}$  des Probenkörpers.

$$W_{V,Probe} = \pi \cdot D \cdot W_{q,Probe} \quad \text{Gleichung (2.3)}$$

$$k_{Probe} = \frac{W_{V,Probe}}{F_N \cdot s} \quad \text{Gleichung (2.4)}$$

Für die Verschleißbeurteilung des Kugelreibpartners wird der mittlere Durchmesser  $d_{Kugel}$  der Kugelverschleißfläche mit dem Digitalmikroskop bestimmt. Damit ergibt sich mit Gleichung (2.5) das Verschleißvolumen der Kugel  $W_{V,Kugel}$ ,

$$W_{V,Kugel} = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot h_K^2 \cdot (3 \cdot R - h_K) \quad \text{Gleichung (2.5)}$$

wobei sich  $h_K$  mit Gleichung (2.6) berechnen lässt.

$$h_K = R - \sqrt{R^2 - \frac{d_{Kugel}^2}{4}}$$

Gleichung (2.6)

Der Gesamtverschleiß der Kugel  $k_{Kugel}$  ermittelt sich mit:

$$k_{Kugel} = \frac{W_{V,Kugel}}{F_N \cdot s}$$

Gleichung (2.7)

#### verwendete Formelzeichen

$W_{q,Probe}$	-	Planimetrische Verschleißbetrag
$W_{V,Probe}$	-	Verschleißvolumen der Probe
$W_{V,Kugel}$	-	Verschleißvolumen der Kugel
$k_{Probe}$	-	Verschleißrate der Probe
$K_{Kugel}$	-	Verschleißrate der Kugel
$d_{Kugel}$	-	Durchmesser der Kugelverschleißfläche
$D$	-	mittlerer Durchmesser der Verschleißspur
$F_N$	-	Normalkraft
$s$	-	Gleitweg
$R$	-	Kugelradius
$h_K$	-	Höhe des abgeriebenen Kugelsegments



## 2.4.4 Transmissionselektronenspektroskopie und Dichteanalyse

Transmissionselektronenmikroskopie (Transmission Electron Microscopy).

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden abgedünnte Objektschichten von wenigen Mikrometern mit einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Für eine Durchstrahllänge von  $1\mu\text{m}$  werden Primärelektronenenergien von 1MeV und mehr benötigt. Für die Bildentstehung sind Kontrastunterschiede notwendig. Im TEM können 3 Arten der Kontrastentstehung genutzt werden:

- Streukontrast (amorphe Objekte)  
Einfallende Elektronen werden an Objektschicht gestreut und erfahren eine Richtungsänderung.
- Phasenkontrast (Hochauflösung kristalliner Objekte)  
Anteile streuender (gebeugter) und nicht streuender (nicht gebeugter) Elektronen interferieren. Zwischen beiden existiert ein Gangunterschied im Bildpunkt, so dass Interferenzen auftreten. Der Phasenkontrast kann für die Darstellung von Netzebenen genutzt werden.
- Beugungskontrast (kristalline Objekte)  
Die Bildentstehung kann im Hell- und im Dunkelfeld erfolgen. Für die Hellfeldabbildung wird der ungebeugte Elektronenstrahlenanteil genutzt. Kristallgitter werden hell, Gitterdefekte und Gitterdeformationen dunkel abgebildet. Bei der Abbildung im Dunkelfeld wird der gebeugte Strahlenanteil genutzt. Jetzt werden das Kristallgitter dunkel bzw. Gitterdefekte hell abgebildet. [41]

Damit sind Auflösungen bis in den atomaren Bereich möglich. Für die Probenanalyse in Transmission mussten die Schichten vom Substrat getrennt werden. Die Schicht auf NaCl wurde in einem Wasserbad bzw. die Schichten auf Silizium in einem Flusssäurebad abgelöst. Ein Probenhalter der variabel in den Strahlengang des TEM- Gerätes geschoben werden kann, fixierte die Proben mit einer Klemmvorrichtung. Die Schichten wurden in Wachstumsrichtung senkrecht zur Substratoberfläche durchleuchtet.

### Dichteanalyse

Einen Ansatz für die Dichteanalyse ist durch die Anzahldichte  $n$  gegeben, deren Bestimmung über die reduzierte Atomanzahlfunktion  $f(r)$  in Gleichung (2.8) erfolgen kann. Den Ausgangspunkt für die Herleitung bildet die radiale Verteilungsfunktion (RDF).

$$f(r) = \int_0^r 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) dr \quad \text{Gleichung (2.8)}$$

- $\rho(r)$  - radial gemittelte Dichte, Wahrscheinlichkeitsdichte  
 $\rho_0$  - Teilchendichte  
 $r$  - Paarabstand der Teilchen

Aus einem Beugungsdiagramm eines amorphen Materials kann die radiale Verteilungsfunktion direkt bestimmt werden. Diese erhält man aus einer Fourieranalyse der experimentellen Röntgenstreu Kurve und gibt direkt die mittlere Zahl der Atome an, die in einem bestimmten Abstand von einem Atom vorhanden ist. Für die Analyse von amorphen und kristallinen Materialien ist die Methode in gleicher Weise anwendbar [43]. Eine konkrete Berechnung der Anzahl dichte, welche in  $1/\text{cm}^3$  angegeben wird, ist in [44] gezeigt. Durch Umstellung der Gleichung (2.11) nach  $\rho$  mit  $n = \frac{N}{V}$  erhält man die Dichte in  $\text{g/cm}^3$ .

## 2.5 Vorbetrachtungen für Abtrags- und Schichtaufwachsratenbestimmung

Für die Untersuchung der Abtragsraten von Molybdänsulfid gibt es zwei Möglichkeiten:

- Variation der Pulsenergie bei konstantem Laserstrahlquerschnitt
- Variation des Laserstrahlquerschnittes bei konstanter Pulsenergie.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden Abtragsuntersuchungen bei Variation der Pulsenergie bei konstantem Laserstrahlquerschnitt durchgeführt. Die Querschnittsfläche des Laserstrahles wurde experimentell durch das Setzen von Einzelpulsen bei verschiedenen Pulsenergien unter Veränderung der Hochspannung in Plexiglas aufgenommen und ausgemessen.

Unter der Voraussetzung, dass die Detektion der Querschnittsbreite des Laserstrahlquerschnitts immer an dem Ort der größten Ausdehnung des Laserstrahles erfolgt sowie unter der Annahme, dass dieser Ort dem Abstand des Strahles entspricht, bei dem die Intensität  $I$  auf  $1/e$  abgefallen ist, kann man den gaußschen Radius  $r_g$  mit Gleichung (2.9) bestimmen. [69]

$$I = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{r}{r_g}\right)^2} \quad \text{Gleichung (2.9)}$$

Dafür wird die Intensität  $I$  gegen den Strahlradius  $r$  in einem Diagramm aufgetragen und durch eine geeignete Software, der Anstieg  $m$  der Funktion berechnet. Durch Umstellung der Gleichung (2.9) zu  $\ln I - \ln I_0 = -\left(\frac{1}{r_g}\right)^2 \cdot r^2$ , wobei  $m = \left(\frac{1}{r_g}\right)^2$  entspricht, berechnet sich mit

Anstieg  $m = 2,17$  eingesetzt in  $r_g = \sqrt{\left(\frac{1}{m}\right)}$  ein gaußscher Radius  $r_g$  von 0,678 mm.

Mit  $r_g$  und der gemittelten Ausdehnung des Laserstrahlquerschnitts über die Länge ergibt sich ein Laserstrahlquerschnitt  $A$  von 4 mm<sup>2</sup>. Andere Laserstrahlquerschnitte wurde mit dem gleichen Berechnungsmodell bestimmt.

Mit bekannter Fläche und Energie pro Puls kann man die Energieflussdichte  $H$ , in der Literatur auch als Fluenz bezeichnet, mit der Gleichung (2.10) und Einheit [J/cm<sup>2</sup>] berechnen.

$$H = \frac{E_p}{A} \quad \text{Gleichung (2.10)}$$

- H - Energiedichte
- $E_p$  - Laserpulsenergie
- A - Laserstrahlquerschnitt auf dem Target

Weiterhin ist es durch ein Oberflächenprofilometer möglich, die Abtragslänge  $l$ , die Abtragsbreite  $b$  sowie die Tiefe  $h$  des Abtrages auf dem Target zu bestimmen. Teilt man die Tiefe durch die verwendete Pulszahl, ergibt sich die Abtragstiefe  $h^*$  pro Puls. Setzt man in die Gleichung (2.11)  $h$ ,  $l$ , und  $b$  ein, erhält man die Teilchenzahl pro Puls.

$$N = \frac{m}{M} \cdot N_A = \frac{\rho \cdot V}{M} \cdot N_A = \frac{\rho \cdot h \cdot l \cdot b}{M} \cdot N_A \quad \text{Gleichung (2.11)}$$

- N - Teilchenzahl pro Puls
- $\rho$  - Dichte von MoS<sub>2</sub> (4,8 g/cm<sup>3</sup>)
- V - Volumenabtrag pro Puls
- M - molare Masse von MoS<sub>2</sub> (160,06 g/mol)

Als Grundlage für die Abschätzung der Schwellfluenz  $H_g$ , bei der ein Materialabtrag einsetzt, dient das Lambert Beersche Gesetz Gleichung (2.12). Es beschreibt die Abnahme der eingestrahlten Ausgangsintensität  $I_0$  an der Materialoberfläche auf die Intensität  $I$  der Strahlung über eine Schichtdicke  $d$  unter Berücksichtigung des materialspezifischen sowie wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ .

$$I = I_0 \cdot e^{(-\alpha \cdot d)} \quad \text{Gleichung (2.12)}$$

Wenn man diese Gleichung umformt und  $I_0$  durch  $H$ ,  $I$  durch  $H_g$ , sowie  $d$  durch  $h$  ersetzt, ergibt sich folgende Darstellung.

$$H_g = H \cdot e^{(-\alpha \cdot h)} \quad \text{Gleichung (2.13)}$$

Stellt man diese Gleichung nach  $h$  um, so ergibt sich mit der eingestrahnten Energieflussdichte die Abtragstiefe  $h$  mit der Form:

$$h = -\frac{\ln\left(\frac{H_g}{H}\right)}{\alpha} \quad \text{Gleichung (2.14)}$$

welche als Anpassungsfunktion für die Ermittlung der Schwellfluenz bzw. der Ablationsschwelle  $H_g$  und des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  in einer geeigneten Datenauswertungssoftware genutzt wird.

## 2.6 Verwendete Substrate und Targets

### Substrate

Für die Grundlagenuntersuchungen werden 650  $\mu\text{m}$  dicke, geritzte Silizium Wafer als Substrate mit der Orientierung [111] genutzt. Die Reinigung der Siliziumsubstrate mit einer Rauigkeit von 2-3 nm erfolgt ausschließlich mit Ethanol.

Für die Untersuchungen der Haftfestigkeit an  $\text{MoS}_2$ , des Reibungs- und Verschleißverhalten kommen N1 polierter Stahl 2990 zum Einsatz, d.h. die Grundrauigkeit beträgt weniger als 20 nm. Als Substrate für die Ritzversuche an ta-C Schichten werden N1 polierter X32 Stahl und WC-Hartmetall bzw. für die tribologischen Untersuchungen Stahl K110, Stahl 2990, X32 Stahl genutzt. Alle Substrate bis auf Silizium wurden in einem Ultraschallbad 7 Minuten gereinigt und anschließend mit einem in Ethanol getränkten Tuch abgewischt.

### $\text{MoS}_2$ Target

Für die Schichtabscheidung werden heißgepresste Molybdändisulfid-Targets genutzt. Nach jedem Abscheidungsprozess wird das Targetmaterial in seinen Ausgangszustand zurückversetzt.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Eigenschaften von laserpulsablatiertem Molybdändisulfid untersucht. Unter Variation der Herstellungsparameter werden Lösungsansätze aufgezeigt, die Eigenschaften von MoS<sub>2</sub> für den Einsatz als Schmierstofffilm zu optimieren.

#### 3.1 Grundlagenuntersuchungen an MoS<sub>2</sub> Schichten

##### 3.1.1 Abtragsuntersuchungen

Die theoretischen Grundlagen für die nachfolgenden Untersuchungen sind im Kapitel (2.5) näher beschrieben. Die Abtragsuntersuchungen fanden ausschließlich unter Hochvakuum statt.

Um Laserpulse verschiedener Energie zu erzeugen, kann man diese durch Anpassung des Laserbetriebszustandes erreichen. Detektiert wird die Pulsenergie mit einem Thermopile-Messkopf vor und nach dem Einkoppelfenster der Abscheidungskammer, um auftretende Verluste durch das Fenster zu berücksichtigen. Für die Strahlfokussierung wurde eine Fokussierlinse mit einem Radius R von 266,97 mm verwendet. Mit Gleichung (3.1) ergibt sich damit eine Brennweite von 533,9 mm.

$$f = \frac{R_L}{(n-1)} \quad \text{Gleichung (3.1)}$$

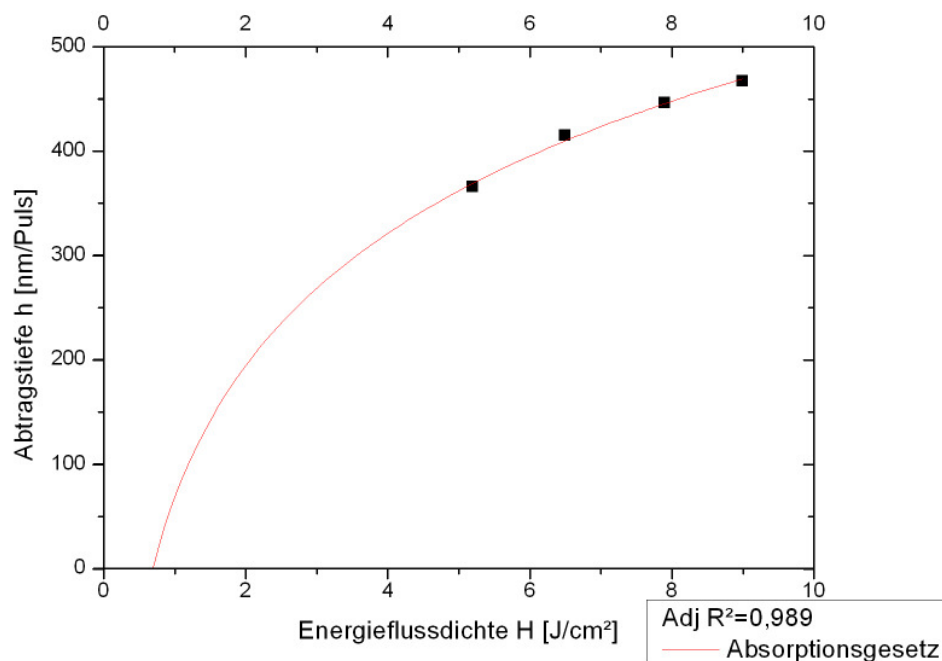
f	-	Brennweite in mm
R <sub>L</sub>	-	Radius der Linse in mm
n	-	Brechungsindex von Quarzglas bei 248 nm (n=1,5) [69]

Für die Messreihendurchführung konstanter Laserstrahlquerschnitt wird mit einer Fokusslage von 3,9 cm im MoS<sub>2</sub> Target gearbeitet.

Eine Zusammenfassung der ermittelten Messwerte unter Variation der Pulsenergie bei Beschuss des Targets mit 50 Laserpulsen, f=1 Hz und einem Laserstrahlquerschnitt von 4 cm<sup>2</sup> ist in Tabelle 3.1. dargestellt.

**Tabelle 3.1: Messwerte bei konstantem Laserstrahlquerschnitt und variierter Pulsenergie.**

Pulsenergie $E_p$ [J]	0,206	0,259	0,315	0,359
Fluenz $H$ in $\text{mJ}/\text{cm}^2$	5,2	6,5	7,9	9,0
Abtragslänge in $l$ [ $\mu\text{m}$ ]	2964	3106	3305	3447
Abtragsbreite in $b$ [ $\mu\text{m}$ ]	1504	1725	1872	2000
Abtragstiefe $h$ [ $\mu\text{m}$ ]	18,3	20,75	22,3	23,35
Abtragstiefe $h^*$ [nm/Puls]	366	415	446	467
Abtragsvolumen $V \times 10^6$ [ $\mu\text{m}^3/\text{Puls}$ ]	1,63	2,22	2,76	3,22
Teilchenzahl $N$ [ $\times 10^{21}/\text{Puls}$ ]	1,47	2,01	2,49	2,91



**Diagramm 3.1: Abtragstiefe in Abhängigkeit von der Energieflussdichte  $H$ .**

Aus dem Diagramm (3.1) wird deutlich, dass die Abtragstiefe  $h$  pro Puls mit zunehmender Energieflussdichte  $H$  im untersuchten Bereich zwischen 366 nm/Puls und 467 nm/Puls ansteigt. Auf Grundlage des Lambert Beerschen Gesetzes (Gleichung 2.12) ergibt sich ein logarithmischer Zusammenhang zwischen beiden Kenngrößen. Erhöht man die Pulsenergie bei konstantem Laserstrahlquerschnitt, so erhöht sich auch der Energieeintrag im Material, womit folglich mehr Teilchen vom Target ablatiert werden.

#### Abschätzung der Ablationsschwelle $H_0$ und des Absorptionskoeffizienten $\alpha$

Entspricht die eingestrahlte Energieflussdichte gleich der Ablationsschwelle des Targetmaterials, kommt es nur zur einer Erwärmung der Targetoberfläche, aber noch zu keinem Materialabtrag. Wird diese Schwelle überschritten, findet ein Abtrag statt.

Unter Verwendung der Gleichung (2.14) als Anpassungsfunktion für den untersuchten Bereich ergibt sich für die genutzte Wellenlänge  $\lambda = 248 \text{ nm}$  eine Ablationsschwelle  $H_g$  von  $0,7 \text{ J/cm}^2$ .

Weiterhin wird in der Auswertung ein Wert für den materialspezifischen sowie wellenlängen-abhängigen Absorptionskoeffizienten mit  $\alpha = 5,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  angegeben, der sich in dem Bereich zwischen Halbleitern und Metallen befindet. Dieser ergibt sich aufgrund eines band gap von  $E_g = 1,8 \text{ eV}$  (direkte Bandlücke) des Halbleitermaterials  $\text{MoS}_2$ . Die Absorptionswahrscheinlichkeit der direkten Bandlücke ist größer, weil im Gegensatz zu einer indirekten Bandlücke ein ankommendes Photon ohne zusätzliche Impulsänderung seine Energie an ein Elektron abgeben kann. Damit reichen schon geringe Energiedichten bei  $\lambda = 248 \text{ nm}$  aus, um die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband von  $\text{MoS}_2$  zu überwinden. Vergleichbare Angaben für den Absorptionskoeffizient von  $\text{MoS}_2$  bei einer Wellenlänge von  $248 \text{ nm}$  wurden in der Literatur nicht gefunden.

Als Fehlereinflüsse ist zunächst die schräg einfallende Laserstrahlung auf das Target zu nennen. Weiterhin besteht eine Verfälschung der gemessenen Abtragsfleckgrößen durch die unbekannte Energieverteilung des Laserstrahles sowie durch den betrachteten Messbereich bei konstantem Laserstrahlquerschnitt, welcher durch die Brennweite der Linse und die geringe Variation der Linsenstellung vorgegeben ist. Aufgrund von starker Zapfenbildung auf dem Target war eine Ermittlung der Ablationsschwelle bei geringeren Fluenzen mit einem größeren Laserstrahlquerschnitt ( $A = 13 \text{ mm}^2$ ) nicht möglich. Die Messung der Abtragsprofile mittels Oberflächenprofilometer wird mit einem Fehler von  $0,025 \text{ }\mu\text{m}$  angegeben.

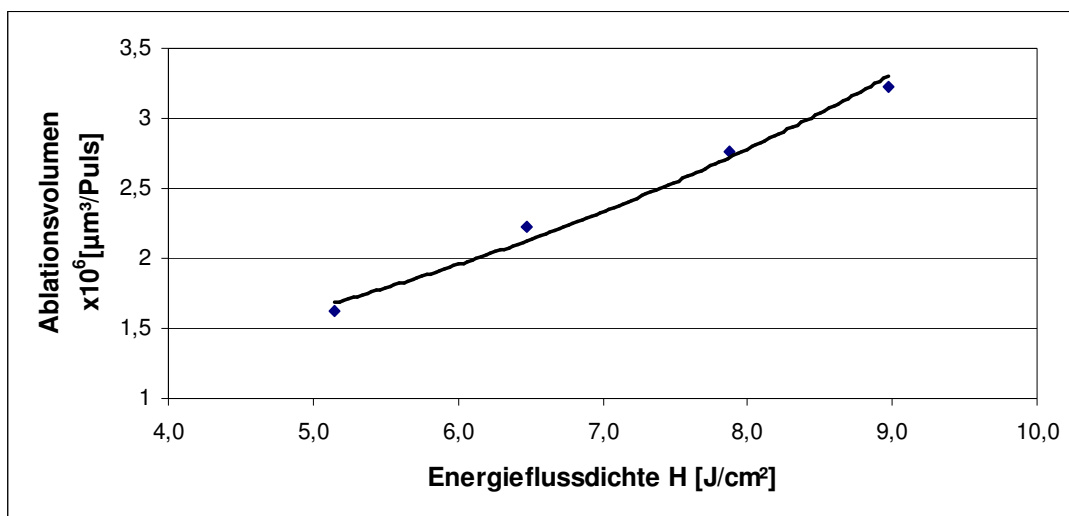


Diagramm 3.2: Ablationsvolumen in Abhängigkeit von der Energieflussdichte.

Bei einer Erhöhung der Pulsenergie und damit der Energiedichte nimmt das ablatierte Volumen stetig zu, wobei im Diagramm (3.2) ein exponentieller Verlauf durch das Lambert Beersche Gesetz bestätigt wird.

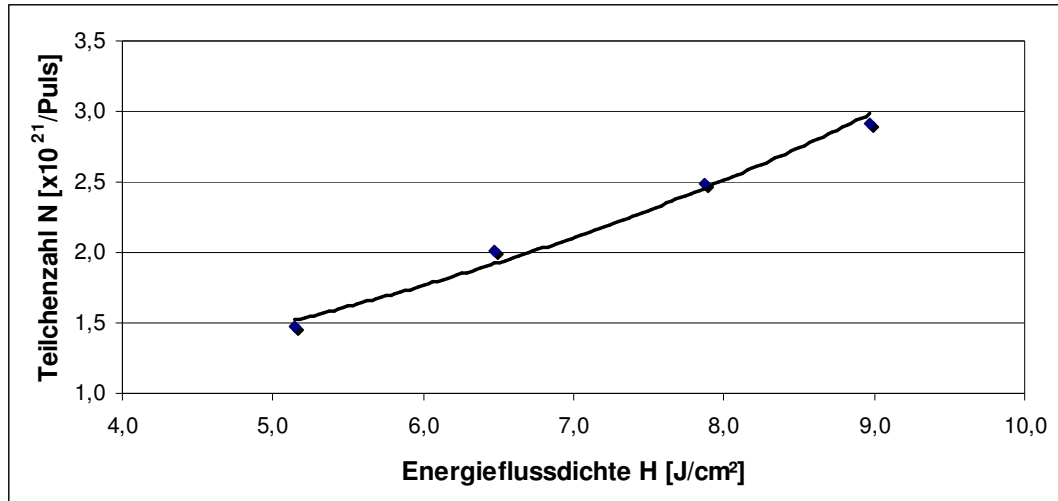


Diagramm 3.3: Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Energieflussdichte.

Anhand von Gleichung (2.11) erschließt sich der Zusammenhang zwischen Teilchenzahl und ablatiertem Volumen, da  $N \sim V$  gilt. Daraus resultierend ergibt sich auch für die Funktion der pro Puls ablatierten Teilchenzahl ein exponentieller Verlauf in Diagramm (3.3).

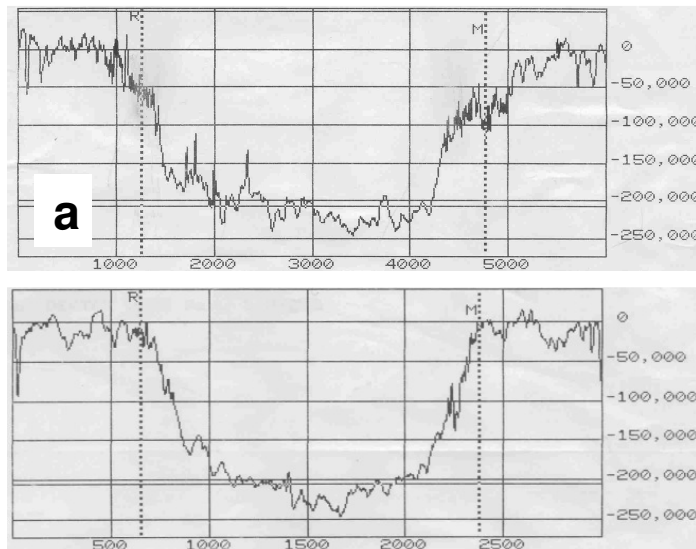
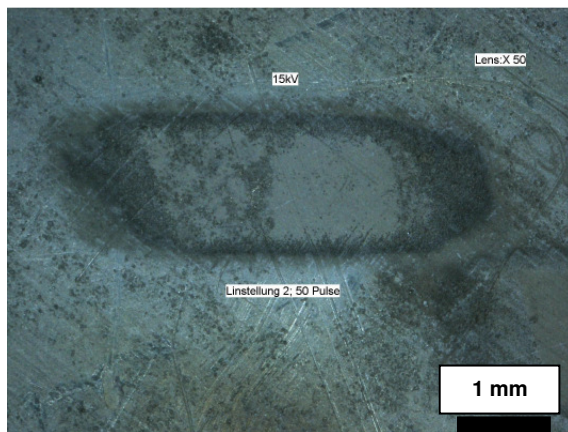


Abbildung 3.1: Targetabtragsprofil über die Länge (a) und über die Breite (b) bei 6,5 J/cm².

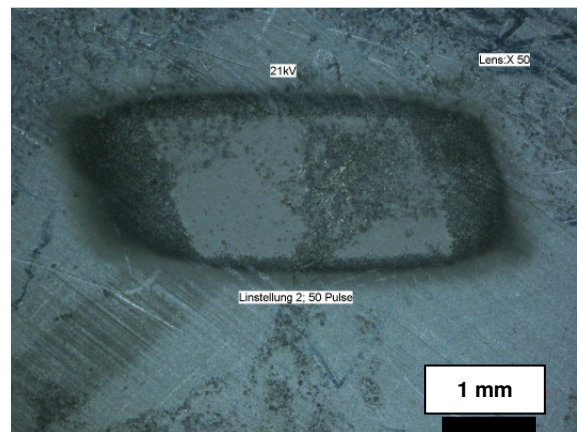
Messfehler resultieren bei der Bestimmung des Ablationsvolumens durch die inhomogene Energieverteilung des Laserstrahles, welches speziell bei der Betrachtung des Abtragsprofils über die Länge in Abbildung (3.1a) deutlich wird.



Das Abtragsprofil entspricht einem top hat Profil, wobei an den Randbereichen durch bestehende Homogenitäten weniger Teilchen pro Puls ablatiert werden. Das in Abbildung (3.1b) gezeigte Abtragsprofil über die Breite beschreibt eine gaußförmige Verteilung. Wird die Pulsenergie und damit die Energiedichte erhöht, erfolgt zunehmend in Richtung des Laserstrahlrandbereiches eine Überschreitung der Ablationsschwelle von Molybdändisulfid, das ein Vergleich der Laserstrahlquerschnittsprofile im Target in Abbildung (3.2) und (3.3) veranschaulicht. Einen weiteren Einfluss auf den Messfehler hat die vereinfachte Berechnung des Ablationsvolumens nach Gleichung (2.11).



**Abbildung 3.2: Laserstrahlquerschnitt in MoS<sub>2</sub> bei 5,2 J/cm<sup>2</sup>.**



**Abbildung 3.3: Laserstrahlquerschnitt in MoS<sub>2</sub> bei 9 J/cm<sup>2</sup>.**

### 3.1.2 Untersuchung der MoS<sub>2</sub>-Schichteigenschaften in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern

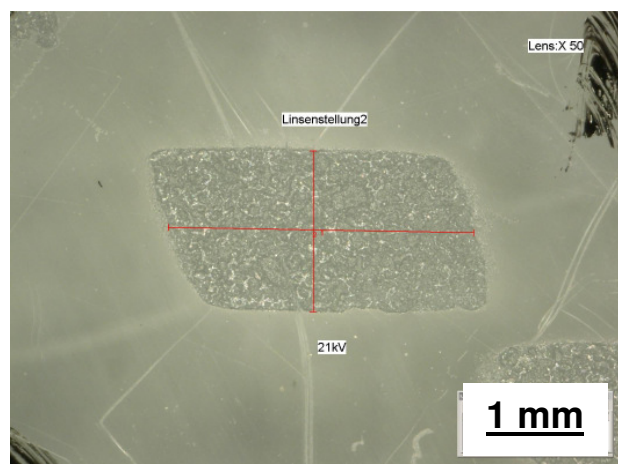
Für die Abscheidung von MoS<sub>2</sub> Schichten ist es notwendig, die Prozessparameter so zu optimieren, dass gut haftende Schichten geringer Rauigkeit bzw. Anzahl von Partikulaten erhalten werden. In nachfolgender Tabelle sind alle Parameter sowie Bereiche dargestellt, welche im Rahmen der Diplomarbeit für die Schichtabscheidung genutzt wurden.

**Tabelle 3.2: Parameter für Schichtabscheidung.**

Parameter	Einheit	Wert	Zusätzliche Bemerkungen
Fluenz	H [J/cm <sup>2</sup> ]	1,9/ 3,5	für Hartmetall & Stahl
		1,9...9	für Silizium
Laserstrahlquerschnitt	A [mm <sup>2</sup> ]	4,0...13	
Pulswiederholfrequenz	f <sub>p</sub> [Hz]	10 const.	
Dicke	d [nm]	60...590	
Substrattemperatur	T <sub>sub</sub> [°C]	25/ 100/ 200 / 300	
Schichtaufwachsrates	r <sub>s</sub> [nm/min]	20...59	

#### Schichteigenschaften bei Variation des Laserstrahlquerschnittes sowie der Tischparameter für den Targetabfahrbereich

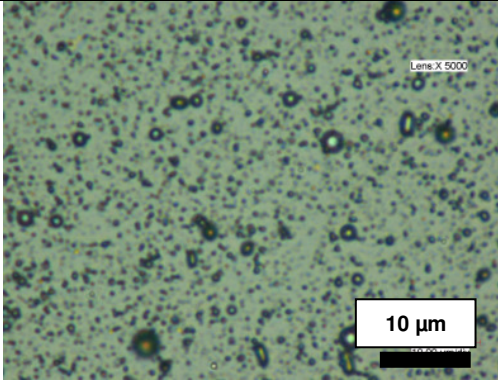
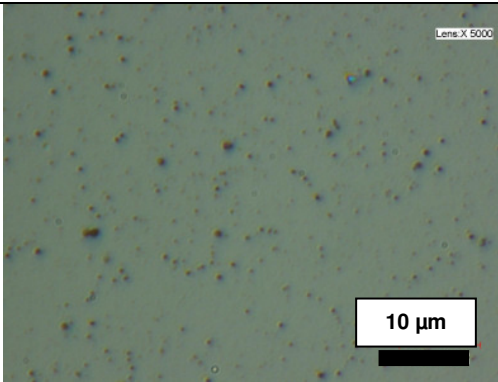
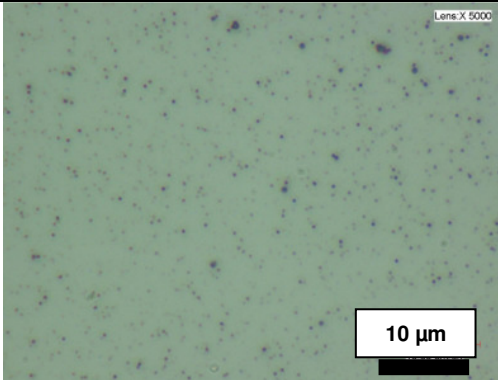
Mit dem in Abbildung (3.4) dargestellten Laserstrahlquerschnitt wurden erste Abscheidungsversuche bei A von 4 mm<sup>2</sup> durchgeführt. Dieser zeigte eine gute Homogenität sowie keine Ausfransungen der Randbereiche. Anhand von Probe A in Tabelle (3.3) soll deutlich gemacht werden, wie sich die Eigenschaften des Laserstrahles sowie die Art des Targetbeschusses bzw. des Targetabfahrtsbereiches auf die Schichteigenschaften auswirken. Der Laserstrahl wird während der Ablation auf Spiralbahnen mit konstanter Vektorgeschwindigkeit über das Target bewegt. Die verwendeten Abscheidungsparameter für Probe A sowie für die Probe B bis Probe D sind ebenfalls in Tabelle (3.3) dargestellt.



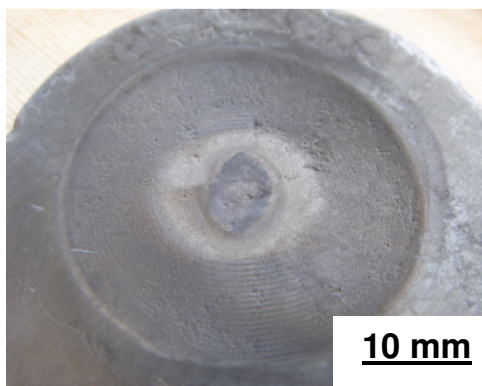
**Abbildung 3.4: Laserstrahlquerschnitt in Plexiglas.**

Bei Betrachtung der Probe A offenbarte die auf Silizium abgeschiedene MoS<sub>2</sub> Schicht nach der Schichtabscheidung eine matte und trübe, gelbliche Verfärbung. Die Schicht zeigte keine Abplatzungen oder Risse, jedoch bei mechanischer Reinigung lösten sich oberflächliche Schichtteilchen von der Schichtoberfläche. Bei einer Untersuchung mit dem Digitalmikroskop bei 5000x wurden innerhalb der Schicht in Probe A (siehe Tabelle 3.3) eine große Anzahl von Droplets, auch in der Literatur als Partikulate bezeichnet, entdeckt. Diese bilden auch den Grund für eine erhöhte, mittlere Schichtrauigkeit  $R_a$  von 73 nm. Weitere Einflüsse auf die Eigenschaften von Probe A werden durch eine Analyse der MoS<sub>2</sub> Targetoberfläche diskutiert.

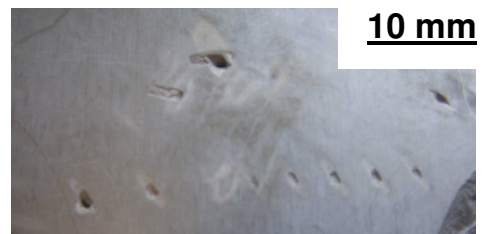
**Tabelle 3.3: Ergebnisse der Schichtabscheidung auf Silizium.**

Probe A Substrat: Silizium	<ul style="list-style-type: none"> <li>-H= 9 J/cm<sup>2</sup></li> <li>-A=4 mm<sup>2</sup></li> <li>-T<sub>sub</sub> = 25 °C</li> <li>-d= 460 nm</li> <li>-R<sub>a</sub>= 73 nm</li> <li>-r<sub>s</sub>=46 nm/min</li> <li>-Tischparameter für Targetabfahrbereich: Außenradius/Innenradius-</li> <li>- R<sub>auß</sub>/ R<sub>in</sub>: 16/5</li> <li>-Kreisanzahl: 20</li> </ul>	
Probe B Substrat: Silizium	<ul style="list-style-type: none"> <li>-H= 2,9 J/cm<sup>2</sup></li> <li>-A=13 mm<sup>2</sup></li> <li>-T<sub>sub</sub> = 25 °C</li> <li>- d= 580 nm</li> <li>-R<sub>a</sub>= 15,8 nm</li> <li>-r<sub>s</sub>= 58 nm/min</li> <li>-Tischparameter für Targetabfahrbereich: Außenradius/Innenradius</li> <li>-R<sub>auß</sub>/ R<sub>in</sub> : 16/13</li> <li>-Kreisanzahl: 3</li> </ul>	
Probe C Substrat: Silizium	<ul style="list-style-type: none"> <li>-H= 1,9 J/cm<sup>2</sup></li> <li>-A=13 mm<sup>2</sup></li> <li>-T<sub>sub</sub> = 25 °C</li> <li>-d= 308 nm</li> <li>-R<sub>a</sub>= 8,9 nm</li> <li>-r<sub>s</sub>= 31 nm/min</li> <li>Tischparameter für Targetabfahrbereich: wie Probe B</li> </ul>	

Es wurde mit den gewählten Tischparametern für den Targetabfahrbereich festgestellt, dass das Target (siehe Abbildung 3.5) eine Vielzahl von kleinen tiefen Rillen sowie vereinzelt Materialausbrüchen im Abtragsbereich aufweist. Vermutlich wird das durch die instabile Resonatorkonfiguration verursacht. Instabile Resonatoren erreichen wesentlich höhere Intensitäten und besitzen ausgeprägtere Intensitätspeaks als stabile Resonatoren, die das Intensitätsmaximum deutlich überschreiten. Diese Spitzen sind vermutlich der Grund für die in Abbildung (3.5) beobachteten Phänomene. Vorangegangene Abtragsuntersuchungen bei stehendem Laserstrahl mit einem Laserstrahlquerschnitt von  $A < 4 \text{ mm}^2$ , welche durch inhomogene Profilabträge in Abbildung (3.6) dargestellt sind, lassen eine ähnliche Schlussfolgerung zu.



**Abbildung 3.5: Target nach Ab-scheidung (Probe A) .**



**Abbildung 3.6: Abtragsversuche bei  $A < 4 \text{ mm}^2$  im Target.**

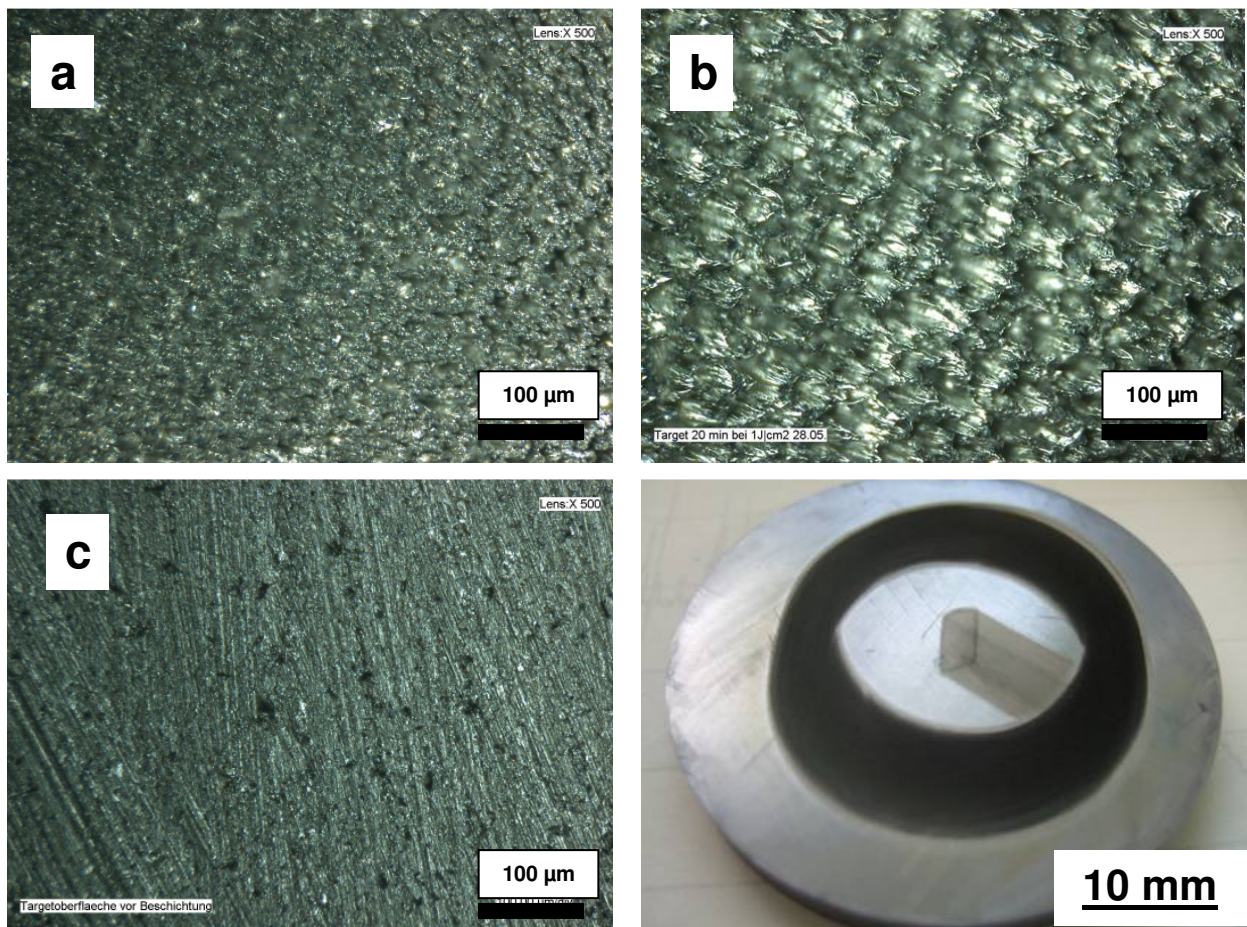
Eine ausführliche Beschreibung der Problematik bei der Verwendung eines instabilen Resonators für die Schichtabscheidung ist in [51] gezeigt. Weiterhin signalisierten Schichtdickenmessungen Schwankungen der Schichtdicke.

Durch eine Vergrößerung des Laserstrahlquerschnitts auf  $13 \text{ mm}^2$  mit einer Fokuslage von 9,9 cm im Target sowie einer Optimierung des Targetabfahrbereiches (siehe Tabelle 3.3) konnte für die Probe B die Anzahl großer Partikel bedeutend reduziert werden. Damit ergibt sich eine verringerte Schichtrauigkeit  $R_a$  von 15,8 nm bei einer Verminderung der Fluenz auf  $2,9 \text{ J/cm}^2$ . Außerdem konnten durch den veränderten Targetabfahrbereich (Abbildung 3.8), bei der sich die Plasmafackel nun auf größeren Kreisbahnen mit geringen Radienunterschieden unterhalb des Substrates bewegt, bessere Schichtdickenhomogenitäten auf dem Siliziumsubstrat erzeugt werden. Die  $\text{MoS}_2$  Schichtfarbe von Probe B wirkt nun mehr gräulich als gelb und nicht ganz so matt wie Probe A.

Problematisch erwies sich bei der Abscheidung mit einem auf Kreisbahnen geführten Laserstrahl bei Mehrfachüberfahrten gleicher Targetbereiche mit  $A=13 \text{ mm}^2$  eine Aufrauung



der Targetoberfläche, wie man in Abbildung (3.8) erkennen kann. Nach Beendigung des Abscheidungsprozesses ist ein oberflächlicher, schwarzer Film auf dem Target sichtbar. So kommt es wie in Abbildung (3.7a, 3.7b) dargestellt, zur Ausbildung von Oberflächenstrukturen in Form von Zapfen mit zunehmender Abscheidezeit, welche eine Orientierung in Einstrahlungsrichtung des einfallenden Laserstrahles aufweisen. Wird immer wieder der gleiche Targetbereich vom Laserstrahl getroffen, besteht auch eine Wechselwirkung zwischen den Plasmateilchen und den sich bildenden Zapfen, wobei es möglich ist, dass sublimierte Teilchen wieder an den ausbildenden Strukturen kondensieren und damit den Effekt des Zapfenwachstums fördern. Die Folge ist eine Reduzierung der Aufwachsrate und eine mögliche Veränderung der Ausbreitungsrichtung des Plasmas bzw. der Schichtverteilung. Einen nicht zu vernachlässigten Einfluss auf die Modifikation der Targetoberfläche hat auch die Herstellungsart bzw. die Zusammensetzung des Targets. Die für die PLD verwendeten Targets bestehen aus heißgepressten  $\text{MoS}_2$ . Das bedeutet, dass nur lokale, punktuelle Verbindungen zwischen den einzelnen Körnern bzw. atomaren Teilchenverbänden bestehen und durch hohe Energiedichten, wie sie bei der PLD normalerweise verwendet werden, leicht aufgehoben werden können.



**Abbildung 3.7a - 3.7c:  $\text{MoS}_2$  Targetoberfläche nach 10 min (a), 20 min(b) und vor Beschichtung(c) bei Laserbestrahlung von  $1,9 \text{ J/cm}^2$ .**

**Abbildung 3.8: Oberflächenmorphologie des Targets nach Laserbestrahlung.**

Um die Aufwachsrate zu erhöhen und insbesondere Schichten größere Dicke zu erzeugen, ist es erforderlich, die vom Laserstrahl getroffene Targetoberfläche zu maximieren. Dadurch können Mehrfachüberfahrten gleicher lokaler Bereiche auf dem Target und damit die Oberflächenorientierung reduziert werden. Eine weitere Maßnahme zur Verhinderung des gerichteten Wachstums von Zapfen nach [5], wäre die Bestrahlung der Targetoberfläche aus unterschiedlichen Richtungen. Dieses kann zum Beispiel durch Rotation des Targets bei gleichzeitigem Laserbeschuss aus einer Richtung erfolgen, wodurch eine permanente Änderung der Orientierungsrichtung und Verringerung des Zapfenwachstums erreicht werden könnte. Einen weiteren Einfluss auf das Abtragsverhalten des Targetmaterials hat die Höhe der verwendeten Fluenz, welches im nachfolgenden Abschnitt diskutiert wird.

#### Schichteigenschaften bei Variation der Fluenz

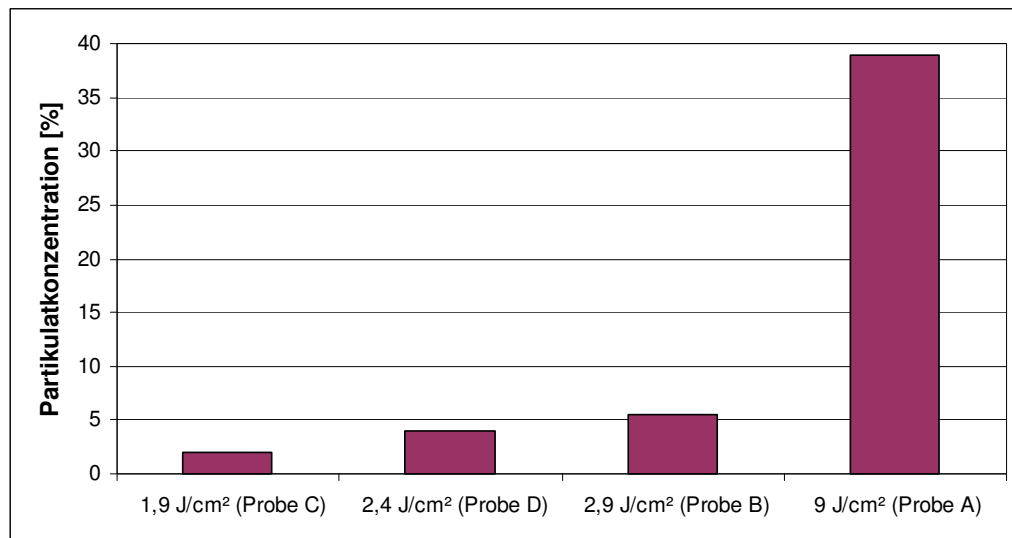
Im Kapitel (3.2.3) wurde deutlich, dass nach dem Überschreiten der Schwellfluenz des Targetmaterials, die Abscheiderate nahezu linear ansteigt. Dies gilt nur bei konstanter Fläche. Deshalb ist es sinnvoll, für kurze Abscheidezeiten hohe Fluenzen für die Abscheidung zu nutzen. Problematisch erscheint aber bei vorangegangenen Versuchen die Tatsache, dass bei konstantem Laserstrahlquerschnitt mit zunehmender Pulsenergie die Partikatkonzentration in den Schichten ansteigt.

In Bezug auf die Haftfestigkeit lösen sich bei Probe C durch mechanische Reinigung der Schicht im Gegensatz zur Probe A und B keine Partikel von der Schichtoberfläche. Auch bei näherer Betrachtung der Schichten bei einer Vergrößerung von 5000x wird in Tabelle (3.3) deutlich, dass der Anteil der Partikulate noch einmal durch die Anpassung der Abscheideparameter reduziert werden konnte. Die Schicht von Probe C in Tabelle (3.3) wirkt im Gegensatz zu Probe A und B grau glänzend ohne Trübungserscheinungen. Ein Vergleich der Probe A, B, C soll den vermuteten Zusammenhang anhand einer flächenmäßigen Bestimmung der Partikatkonzentration in einem definierten Bereich belegen.

Dafür bildet das Digitalmikroskop Keyence die Möglichkeit, mit Hilfe von Filtern die Fläche der einzelnen Partikulate innerhalb eines aufgespannten Quadrates mit dem Abmaß 20x20 µm nach erfolgter Selektion durch Markieren zu berechnen. Die Messungen wurden pro Probe auf 3 verschiedenen Stellen durchgeführt und ermittelt. In Tabelle (3.4) werden die Ergebnisse sowie die Anzahl der Partikulate dargestellt.

**Tabelle 3.4: Analyse der Partikulatkonzentration auf Silizium.**

Probe	A	B	C	D
Fluenz H [J/cm <sup>2</sup> ]	9	2,9	1,9	2,4
Fläche A <sub>P</sub> der Partikulate [μm <sup>2</sup> ]	156	22	7	16
Fläche A <sub>Q</sub> des Quadates [μm <sup>2</sup> ]	400			
. Partikelkonzentration [%]	<b>39</b>	<b>5,5</b>	<b>2</b>	<b>4</b>
mittlere Rauigkeit R <sub>A</sub> [nm]	73	15,8	8,9	10,5

**Diagramm 3.4: Partikulatkonzentration in Abhängigkeit von der Fluenz H.**

Die Partikulatkonzentration nimmt im Diagramm (3.4) mit ansteigender Fluenz zu, was auch die Rauigkeitsmessungen mittels Oberflächenprofilometer bestätigen. Starke Trübungserscheinungen der Probe A resultieren aus dem überhöhten Partikulatanteil von über 30 %. Bei Verwendung von Fluenzen kleiner 3 J/cm<sup>2</sup> kann der Partikulatanteil um den Faktor 8 reduziert werden.

Ursache dafür ist die Größe und Anzahl der vom Target emittierten Teilchen. Durch den verwendeten instabilen Resonator kommt es an den Randbereichen des Laserstrahlquerschnitts (Abbildung 3.1) zu Inhomogenitäten mit geringerer Fluenz als im Zentrum. Diese führen dazu, dass im Randbereich des Abtationsfleckes nicht alle bestehenden Bindungen zwischen Molybdän- und Schwefelatomen aufgebrochen werden können. Dabei werden auch größere Partikulate mit niedrigeren kinetischen Energien vom Target emittiert. Wie Rost [4], S.45 bei der Abscheidung mittels PLD festgestellt hat, unterliegt die flächenhafte Verteilung der Partikulate statistischen Prozessen.

Daher ist es sehr schwierig, eine konkrete Aussage darüber zu treffen. Allgemein kann man sagen, dass die Partikulate sich sehr gleichmäßig über die gesamte Probe hin verteilen.

Die Erscheinungsform der Partikulate entspricht bei höheren Fluenzen tropfenähnlichen Oberflächenstrukturen. In [34] wurde dieser Effekt auch als Splashing bezeichnet. Die erzeugten Temperaturen im Targetmaterial, welche durch gepulste Laserstrahlung generiert werden, übersteigen dabei bedeutend die Schmelztemperatur von MoS<sub>2</sub> (1900°C) und führen zur Ausbildung von thermischen Plasmen, indem die schichtbildenden Teilchen noch in einer schmelzflüssigen Phase zum Substrat transportiert werden. Wird die Fluenz reduziert, werden zunehmend nur noch Partikel in fester Phase vom Target emittiert, wodurch der Effekt des Splashing reduziert werden kann. Das Laserstrahlprofil sowie dessen Energieverteilung müssen hierbei aber berücksichtigt werden.

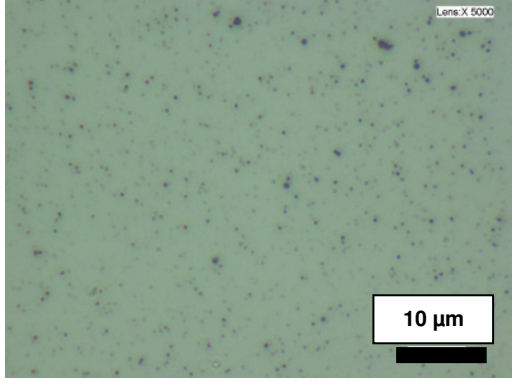
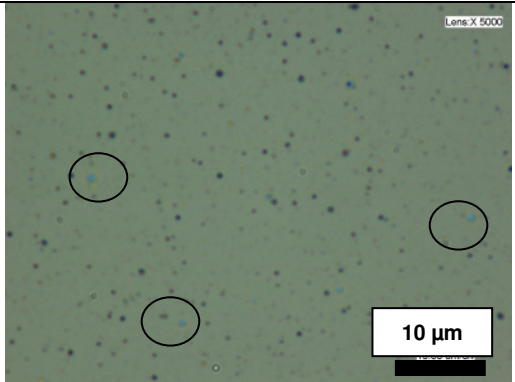
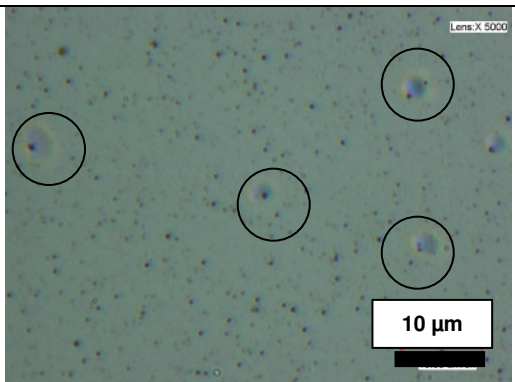
Für eine Verminderung der Partikulatkonzentration wurde deshalb die Fluenz schrittweise auf bis zu 1,9 J/cm<sup>2</sup> herabgesetzt. Die Analyse der Partikelkonzentration kann damit den Zusammenhang zwischen Pulsenergie und Partikelanzahl/ Flächenelement bestätigen. Oberflächige Anhaftungen bei mechanischer Reinigung konnten durch eine Verringerung der Fluenz vermieden werden.



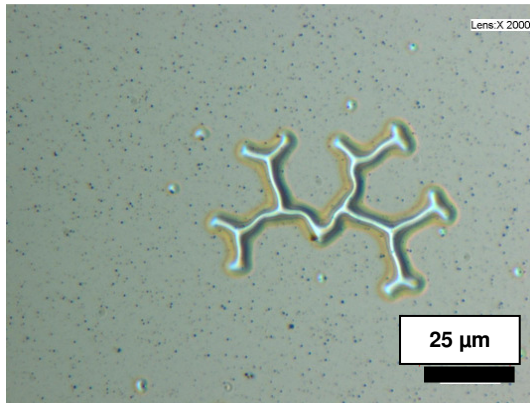
Einfluss der Substrattemperatur auf die Schichteigenschaften

In Tabelle (3.5) sind MoS<sub>2</sub> Schichten auf Silizium gezeigt, die unter Variation der Substrat Temperatur mit 25 °C, 100 °C und 300 °C bei gleichen Abscheidungsparametern hergestellt wurden.

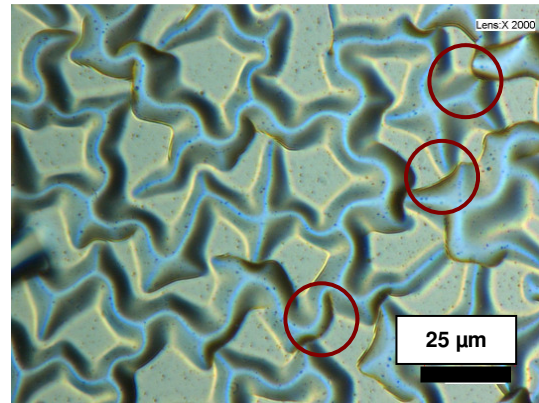
**Tabelle 3.5: MoS<sub>2</sub> Schichtoberfläche bei verschiedenen Substrattemperaturen.**

Probe C Substrat: Silizium	-H= 1,9 J/cm <sup>2</sup> -A=13 mm <sup>2</sup> -T <sub>sub</sub> = 25 °C -d= 308 nm -R <sub>a</sub> = 8,9 nm -r <sub>s</sub> = 31 nm/min	
Probe E Substrat: Silizium	-H= 1,9 J/cm <sup>2</sup> -A=13 mm <sup>2</sup> -T <sub>sub</sub> = 100 °C -d= 263 nm -R <sub>a</sub> = 7,5 nm -r <sub>s</sub> = 26 nm/min	
Probe F Substrat: Silizium	-H= 1,9 J/cm <sup>2</sup> -A=13 mm <sup>2</sup> -T <sub>sub</sub> = 300 °C -d= 203 nm -R <sub>a</sub> = 5,6 nm -r <sub>s</sub> = 20 nm/min	

Eine Analyse der Schichtoberfläche der Probe F nach 8 Tagen in Abbildung (3.9) signalisiert eine beginnende Rissbildung innerhalb der Schicht entlang von gedachten Verbindungslinien zwischen den Aufwölbungen. An einer anderen Position der gleichen Probe ist dieser Prozess schon abgeschlossen. Einzelne Schichtplättchen lösen sich von der Oberfläche, welches durch rote Kreise in Abbildung (3.10) gezeigt ist. Das Schichtgefüge der MoS<sub>2</sub> Schicht von Probe F ist komplett zerstört.



**Abbildung 3.9: Mikrorisse innerhalb der MoS<sub>2</sub> Schicht bei Probe F.**



**Abbildung 3.10: Ablösung der Schichtplättchen bei Probe F.**

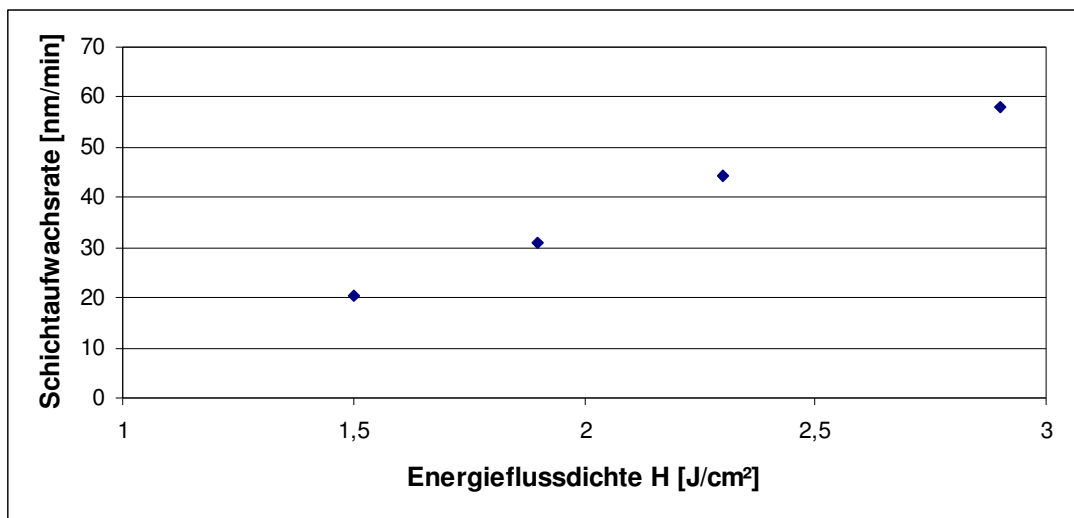
Bei Probe E wurden keine Ablösungserscheinungen bzw. bei Probe C keine Veränderung der Schichtoberfläche nach 20 Tagen beobachtet. Als Ursache für die Erscheinungen bei Probe E, F im Gegensatz zu Probe C von höheren Schichteigenspannungen ausgegangen, deren nähere Analyse in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern mittels Oberflächenprofilometer in Kapitel (3.1.4) vorgestellt wird.

### 3.1.3 Schichtaufwachsrates

Um die Schichtaufwachsrates von  $\text{MoS}_2$  Schichten näher zur untersuchen, wurden Abscheidungsversuche auf ebenen Siliziumsubstraten durchgeführt. Die Schichten wurden unter Variation der Fluenz bei einem Laserstrahlquerschnitt  $A$  von  $13 \text{ mm}^2$  mit der Fokusbildung  $9,9 \text{ mm}$  im Target abgeschieden. Die Bestimmung der Schichtdicke fand mit dem in Kapitel 2.4.1 vorgestellten Oberflächenprofilometer statt. Unter Einbeziehung der Ablationszeit lässt sich die Schichtaufwachsrates  $[\text{nm}/\text{min}]$  berechnen. Für die Untersuchung wurden folgende Parameter verwendet.

**Tabelle 3.6: Messwerte bei konstantem Laserstrahlquerschnitt und variiert Pulsenergie.**

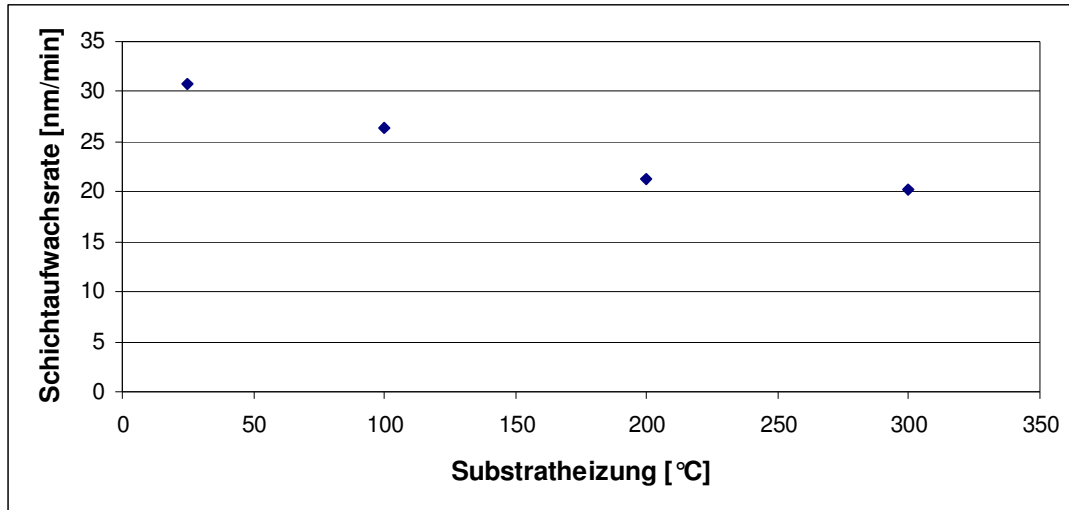
Pulsenergie $E_p$ [J]	0,194	0,247	0,312	0,378
$A$ [ $\text{mm}^2$ ]	13	13	13	13
Fluenz $H$ in $\text{mJ}/\text{cm}^2$	1,5	1,9	2,4	2,9
Frequenz $f_p$ in Hz	10			
Beschichtungszeit $t$ in min	10			
Pulsanzahl	6000			



**Diagramm 3.5: Schichtaufwachsrates in Abhängigkeit von der Fluenz.**

Im Diagramm (3.5) ist die Schichtaufwachsrates von  $\text{MoS}_2$  dargestellt, welche mit zunehmender Energieflussdichte bei konstantem Laserstrahlquerschnitt linear ansteigt. Bei einer Abscheidungszeit von 10 min ergibt sich bei den verwendeten Parametern eine maximale Schichtaufwachsrates von  $58 \text{ nm}/\text{min}$ . Dieser Wert wurde ohne Substratheizung ermittelt.

Bei Untersuchungen auf Silizium zeigten sich Unterschiede in der Schichtaufwachsrates bei Abscheidungsversuchen mit und ohne Substrattemperatur bei gleichen Prozessparametern und  $H = 1,9 \text{ J/cm}^2 \text{ const.}$



**Diagramm 3.6: Schichtaufwachsrates in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.**

Eine Schrittweise Erhöhung der Substrattemperatur mit  $T_{\text{Sub}}$  bis 300 °C bei der Puls-laserablation von  $\text{MoS}_2$  führt zu einer Reduzierung der Schichtaufwachsrates um bis zu 10 nm/min, das einem Dickenunterschied von 100 nm bei einer Abscheidungszeit von 10 min entspricht. Eine mögliche Erklärung dafür wäre eine Veränderung des Wachstumsmechanismus der  $\text{MoS}_2$  Schicht. Weiterhin könnte auch die bei 300 °C Substrattemperatur nicht zu vernachlässigende thermische Desorption einen Einfluss auf die Schichtaufwachsrates haben. Dieser Vorgang entspricht dem umgekehrten Vorgang der Adsorption, wenn der thermische zugeführte Energiebetrag des desorbierten Teilchens größer ist, als der Energiebetrag der Bindungsenergie. Diesbezüglich müssten in Zukunft noch weitere Versuche durchgeführt werden.

### 3.1.4 Messung der mechanischen Spannungen

Nachdem die Einflüsse der Herstellungsparameter auf die Oberflächenstruktur von  $\text{MoS}_2$  beschrieben wurden, sollen nun die in dünnen Schichten enthaltenen mechanischen Spannungen in Abhängigkeit von Temperatur und Fluenz untersucht werden. Experten berichten von einem wesentlichen Einfluss der Schichteigenspannungen auf das tribologische Leistungsvermögen dünner Schichten. Es gibt zwei bedeutende Einflussfaktoren, durch welche Eigenspannungen hervorgerufen werden:

- Durch eine Defektbildung (Kristallbaufehler) innerhalb der Schicht während der Schichtabscheidung (intrinsische Spannungen) [71]

sowie

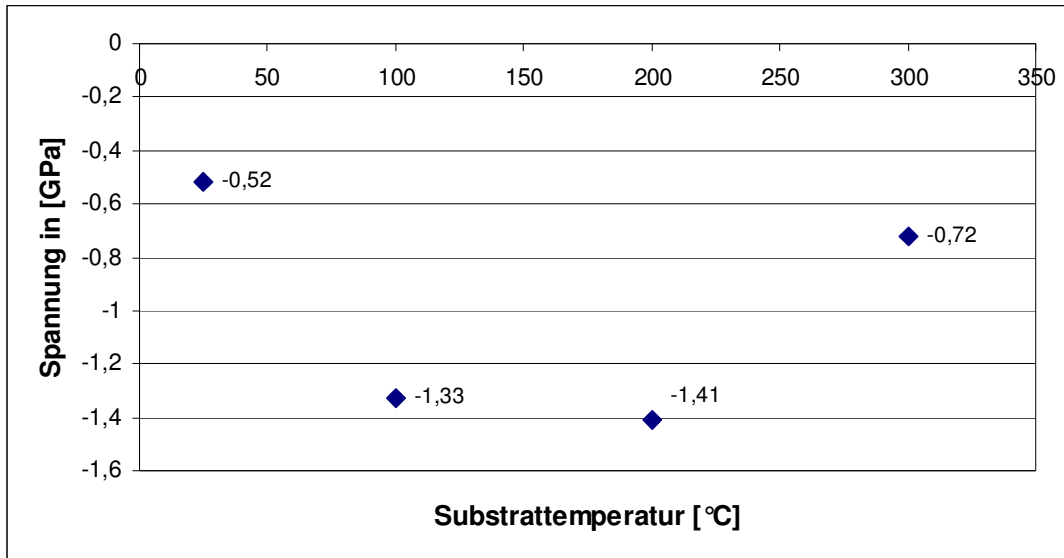
- durch Temperaturbelastungen bei unterschiedlichem Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht. (Lastspannungen) [54]

Wird ein Substrat zwangsweise ausgedehnt, so kommt es zu den oben genannten Lastspannungen. Die intrinsischen Spannungen können durch die Abscheidungsparameter beeinflusst werden. Höhere Substrattemperaturen bei der Abscheidung begünstigen Platzwechselmechanismen durch Diffusionsprozesse und reduzieren die intrinsischen Spannungen [71]. Beide Spannungsarten führen zu einer Rissbildung und Rissausbreitung bis hin zur Delamination der Schicht vom Substrat. Einen großen Einfluss auf die Rissbildung hat vor allem die Schichtdicke, aber auch die Grenzflächenzähigkeit am Übergang zwischen Schicht und Substrat. [72]

Für die Untersuchung der Eigenspannungen von  $\text{MoS}_2$  in Abhängigkeit von der Substrattemperatur wurden 4 Schichten bei  $1,9 \text{ J/cm}^2$  und variierter Substrattemperatur zwischen  $25$  und  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  erzeugt. Die Schichtdicken liegen in einem ähnlichen Bereich von  $0,2\text{-}0,3 \text{ }\mu\text{m}$  und nehmen mit zunehmender Substrattemperatur geringfügig ab. Die Grundlagen für die Messung der Schichteigenspannungen sind im Kapitel (2.4.1) vorgestellt.

Parameter: Substrat Silizium

$A=13 \text{ mm}^2$      $H=1,9 \text{ J/cm}^2$      $f_p=10 \text{ Hz}$      $d=200\text{-}300 \text{ nm}$      $T= 25, 100, 200, 300 \text{ }^\circ\text{C}$



**Diagramm 3.7: Einfluss der Substrattemperatur auf mechanische Spannungen.**

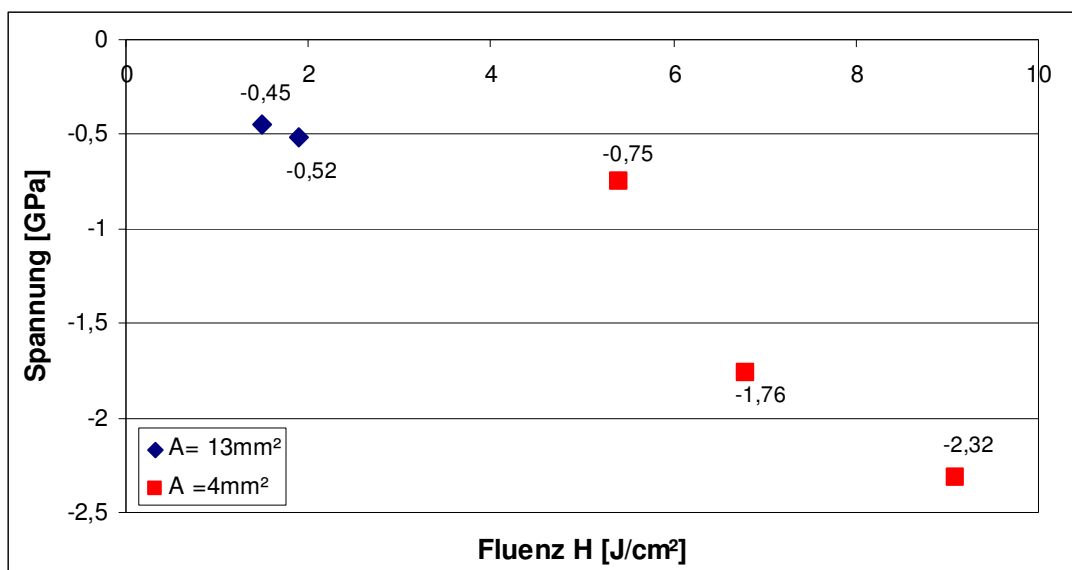
Bei Abscheidung von  $\text{MoS}_2$  mittels PLD bei Raumtemperatur liegen die relativ geringen Eigenspannungen mit  $-0,52 \text{ GPa}$  im kompressiven Bereich, d.h. die Schicht weist nur Druckspannungen auf. Erhöht man die Substrattemperatur, so steigen allmählich die Schichtspannungen infolge von größeren Lastspannungen und erreichen bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Maximum von  $\sigma = -1,41 \text{ GPa}$ . Eine weitere Substrattemperaturerhöhung auf  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  kann die Schichtspannungen um die Hälfte auf einen Wert von  $-0,72 \text{ GPa}$  reduzieren. Tensile Eigenschaften, d.h. das Vorhandensein von Zugspannungen, wurden in den abgeschiedenen Schichten nicht entdeckt. Die noch in der Schicht enthaltenen Restspannungen von  $-0,72 \text{ GPa}$  könnten vermutlich auf intrinsische Spannungsanteile innerhalb der Schicht zurückgeführt werden.

Zabinski stellte in [36] bei PLD abgeschiedenen Schichten ( $T_{\text{sub}}=300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) eine 6 % Gitterdehnung entlang der C-Achse fest. Weiß [73] entdeckte bei gesputterten Schichten, dass die  $\text{MoS}_2$  Kristalle zweidimensionale Stufenversetzungen aufwiesen. Eine Dehnung des Gitterparameters  $c$  von einigen Prozent konnte er ebenfalls feststellen. Eine  $100 \text{ nm}$  dünne  $\text{MoS}_2$  Schicht auf Silizium bei  $T_{\text{sub}}$  von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigte im Gegensatz zu der Probe F mit  $200 \text{ nm}$  Schichtdicke (Kapitel 3.1.2.) keine Delamination. Der Einfluss der Schichtdicke auf die Schichtspannungen von  $\text{MoS}_2$  ist damit nicht zu vernachlässigen.

Für eine Variation der Fluenz wurde einerseits bei konstantem Laserstrahlquerschnitt die Pulsenergie, andererseits für höhere Fluenzen der Laserstrahlquerschnitt von 13 mm<sup>2</sup> auf 4 mm<sup>2</sup> verkleinert. In Abhängigkeit von den Herstellungsparametern ergeben sich somit nicht exakt vergleichbare Schichtdicken, die im dargestellten Diagramm (3.8) mit berücksichtigt werden müssen.

Parameter: Substrat Silizium

A= 13 mm <sup>2</sup>	H= 1,5, 2,4 J/cm <sup>2</sup>	f <sub>p</sub> = 10 Hz	d=200-400 nm	T <sub>sub</sub> = 25 °C
A= 4 mm <sup>2</sup>	H= 5,4; 6,8; 9 J/cm <sup>2</sup>	f <sub>p</sub> = 10 Hz	d=300-400 nm	T <sub>sub</sub> = 25 °C



**Diagramm 3.8: Einfluss der Fluenz auf die mechanische Spannungen.**

Allgemein kann bei Variation der Fluenz festgestellt werden, dass die in MoS<sub>2</sub> enthaltenen Schichtspannungen mit steigender Fluenz ansteigen. Diese befinden sich ebenfalls im kompressiven Bereich. Der Einfluss der Lastspannungen auf die Schichtspannungen ist relativ gering, da Messungen der Substrattemperatur nur einen geringen Anstieg von der Raumtemperatur (25 °C) auf 28 °C (A von 13 mm<sup>2</sup>) und auf ca. 30-35 °C (A von 4 mm<sup>2</sup>) zeigten. Wird die Fluenz bei konstantem Laserstrahlquerschnitt erhöht, werden zunehmend mehr Partikulate in die aufwachsende Schicht eingebaut (Kapitel, 3.1.2 S.44), welche eine Störung des Schichtgefüges verursachen und damit die Schichtspannungen erhöhen. Auftretende Kristallbaufehler (intrinsische Spannungen) haben bei A = 4 mm<sup>2</sup> wahrscheinlich keine Bedeutung für die Schichteigenspannungen, weil diese MoS<sub>2</sub> Schichten amorph sind (Kapitel 3.1.5). Bei einem Laserstrahlquerschnitt von 13 mm<sup>2</sup> wird ein ähnliches Ergebnis vermutet, dass aber noch in weiterführenden Untersuchungen geprüft werden müsste.

### 3.1.5 Mikrostruktur von PLD ablatierten MoS<sub>2</sub>

Für tribologische Anwendungen in feuchter Luft wie auch unter Vakuum sind genaue Kenntnisse über wichtige Eigenschaften wie Kristallorientierung (siehe Kapitel 1.1.1) und Dichte von MoS<sub>2</sub> Schichten nötig. Die Untersuchung der Mikrostruktur von MoS<sub>2</sub> erfolgte im Institut für Physik in Chemnitz mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), dessen Funktionsweise in Kapitel (2.4.4) erklärt wird. Für die TEM - Untersuchungen wurden im Vorfeld dünne MoS<sub>2</sub> Schichten auf Silizium sowie NaCl bei gleicher Fluenz im Hochvakuum unter Variation der Substrattemperatur erzeugt. Tabelle (3.7) zeigt die Eigenschaften und Abscheidungsbedingungen der Proben.

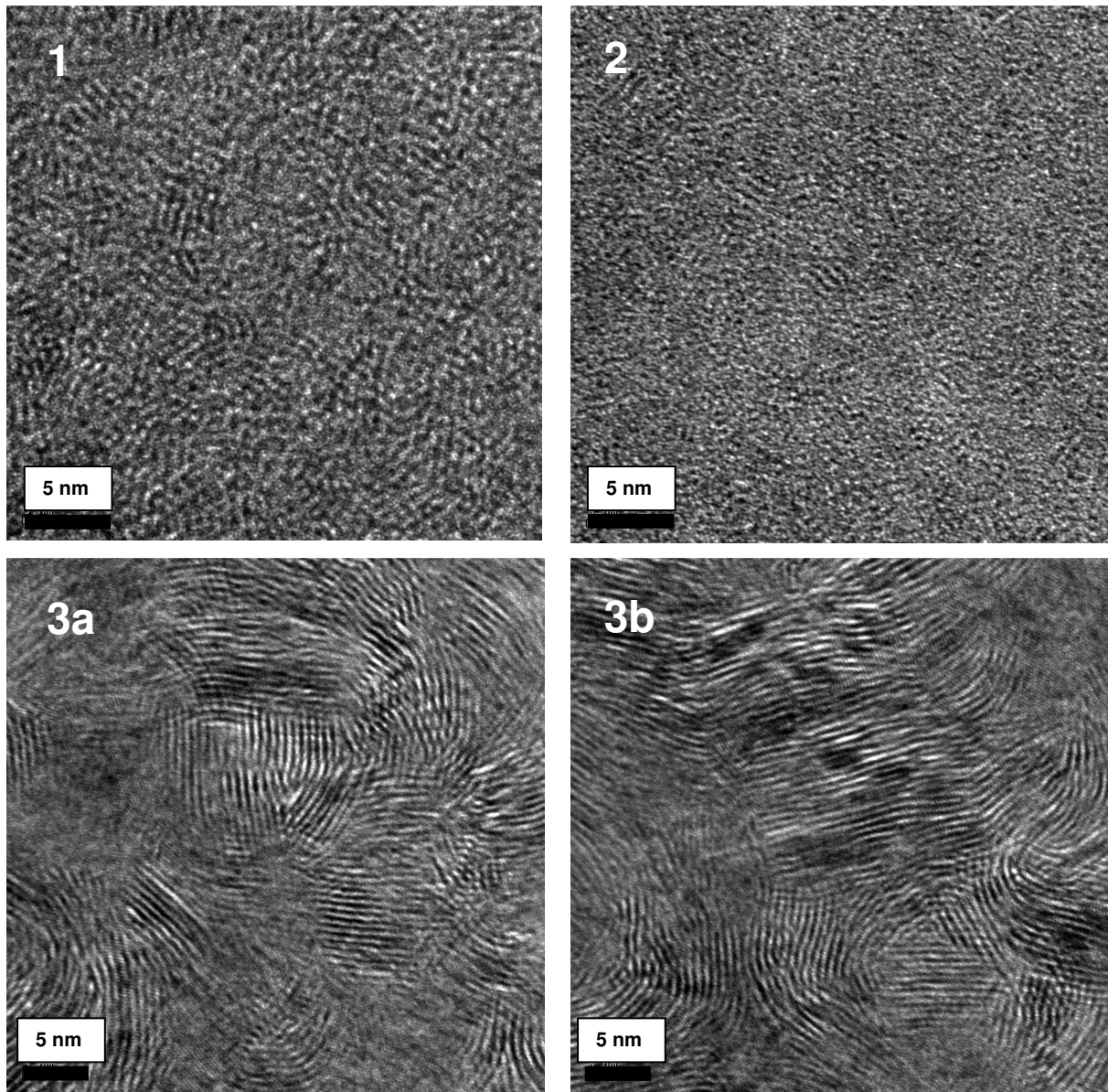
**Tabelle 3.7: Eigenschaften von MoS<sub>2</sub> Schichten für TEM Analyse.**

Probe	1	2	3
Fluenz [j/cm <sup>2</sup> ]	1	1	1
Schichtdicke [nm]	80	85	70
Substratheizung [°C]	keine	100	300
Substrat	NaCl	Silizium	Silizium
Orientierung	Annahme (100) / (110)	(111)	(111)

Dünne MoS<sub>2</sub> Schichten auf NaCl (1) und Silizium mit 100 °C (2) und 300°C (3a), (3b) mit Substratheizung sind in Abbildung (3.11) dargestellt. Die Molybdän und Schwefelatome in (1) und (2) bilden keine geordneten Strukturen, sondern ein unregelmäßiges Muster, wodurch lediglich eine Nahordnung aber keine Fernordnung der Atome vorhanden ist. Diese Schichten sind amorph. Allerdings zeigen beide Schichten kleine Ansätze von netzartigen Strukturen, welche die Größe der sich bildenden Kristalle bestimmen. Über den in Abbildung (3.5) angegebenen Maßstab wurden die Kristalldurchmesser der einzelnen Proben 1 bis 3 ausgemessen. Die Kristalle von MoS<sub>2</sub> auf NaCl in (1) sind in der Größenordnung von 1,2 nm bis 3 nm und damit etwas größer als auf Silizium bei 100 °C mit 0,6 bis 1,8 nm. Eine Erklärung dafür wird in nachfolgendem Abschnitt ausführlich diskutiert.

Erhöht man die Substrattemperatur auf 300°C, findet wie Zabinski [36] berichtet, eine Nukleation von Mo und S Atomen statt. In Abbildung (3.11) Bild (3a), (3b) sind deutlich größere Kristalle als in den (1) und (2) zu erkennen, wobei noch vereinzelt amorphe Teilgebiete bestehen. Die Netzebenen der Kristalle stehen senkrecht auf der Substratoberfläche und sind willkürlich um die Oberflächennormale gedreht. Bei Objektdurchstrahlung mittels TEM werden auch tiefere liegende Netzebenen mit kleineren Netzebenenabständen sichtbar, die in der Abbildung (3.11) Bild (3a), (3b) als Überlagerung mit den darüberliegenden Netzebenen dargestellt werden.





**Abbildung 3.11: TEM Aufnahmen der  $\text{MoS}_2$  Schichtoberfläche auf 1, NaCl ; 2, Silizium ( $T_{\text{sub}} = 100\text{ °C}$ ); 3a, 3b, Silizium ( $T_{\text{sub}} = 300\text{ °C}$ ).**

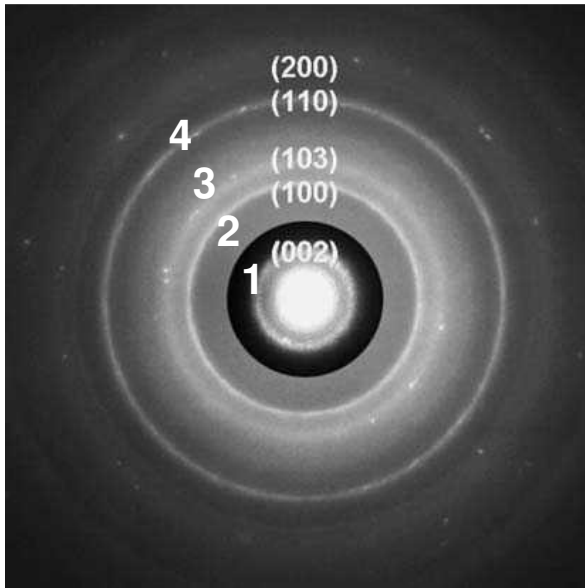
Die sich ergebenden Kristalldurchmesser der in (3a) und (3b) gezeigten Schicht können in zwei Klassen unterteilt werden. So gibt es viele Kristalle in der Größenordnung zwischen 4 nm und 8 nm, jedoch findet man vereinzelt auch Kristallite mit einem Durchmesser von 10 nm bis 20 nm. Zusätzlich wurde der prozentuale Flächenanteil der amorphen Gebiete in Abbildung (3.11) für (3a) mit 18 % und für (3b) mit 9 % bestimmt. In Abhängigkeit von der Kristallitgröße im untersuchten Gebiet kann dieser daher leicht schwanken. Aufgrund der sehr kleinen Kristallite ist der prozentuale Wert der amorphen Bereiche für (1) und (2) in Abbildung (3.11) schwer bestimmbar. Um die Kristallstruktur der  $\text{MoS}_2$  Schicht näher zu untersuchen, wurden die jeweiligen Netzebenenabstände über 3 bis 4 Maxima bei den Proben 1, 2 bzw. über 7 Maxima bei der Probe 3 mehrfach optisch am Computerbildschirm mit einem Lineal bei einem Messfehler von 0,005 cm bestimmt und gemittelt. Eine

Zusammenfassung der gemessenen Netzebenenabstände sowie der Kristallgrößen aus obigem Abschnitt ist in Tabelle (3.8) gezeigt.

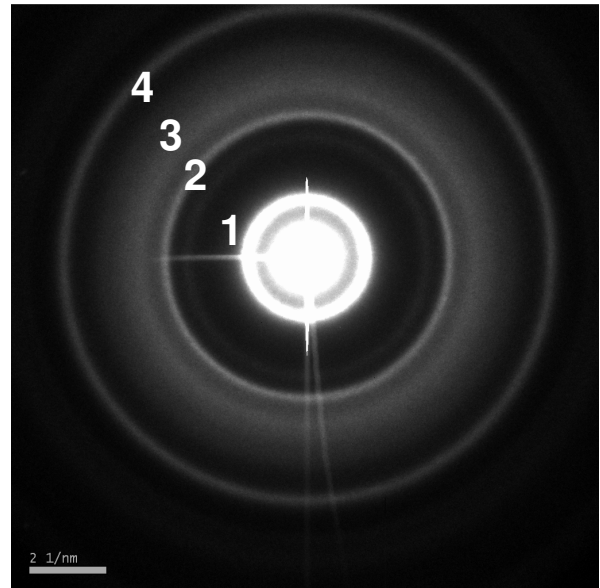
**Tabelle 3.8: Ergebnisse der TEM Analyse von MoS<sub>2</sub> Schichten.**

Probe	1	2	3
Kristalldurchmesser [nm]	0,6 bis 1,8	1,2 bis 3	3 bis 8; 10 bis 20
Netzebenenabstand $\bar{d}$ [Å]	6,4	6,6	6,5 ; 2,5

Die einzelnen Abstände der Netzebenen liegen in einem Bereich zwischen 6,4 Å und 6,6 Å. Dieses entspricht in etwa der halben Gitterkonstante  $c$  von MoS<sub>2</sub> mit 12,3 Å. Die tiefer liegenden Netzebenen in Abbildung (3.11) in Bild (3a), (3b) besitzen einen Abstand im Bereich von 2,3 bis 2,7 Å mit  $\bar{d} = 2,5$  Å. Eine Zuordnung erfolgt im nachfolgenden Abschnitt. Unterschiede zwischen den Schichteneigenschaften insbesondere die Kristallitgröße und der Amorphisierungsgrad sind in Abbildung (3.11) zwischen Bild (1) und (2) nicht allein durch den Einfluss der Substrattemperatur zu erklären. Einen möglichen Einfluss auf die Ausbildung solcher Netzstrukturen ist bei NaCl sowie Silizium als Substratmaterial gegeben. Allgemein ist das Wachstum der Kristalle von den Abscheideparametern sowie der Orientierung des Substratgrundmaterials abhängig. Wenn die Netzebenenabstände von Schicht und Substrat ähnlich sind oder ein Vielfaches vom Substrat betragen, kommt es zur Bildung von größeren Kristalliten. Falls diese in keinem Verhältnis zueinander stehen, kommt es zur Bildung von kleinen Kristalliten bzw. sind diese Schichten amorph [42]. Die Netzebenenabstände von NaCl betragen für (100)  $d=2,82$  Å und für (110) 1,99 Å. Der festgestellte Gitterabstand von 6.4 entspricht in etwa für (100) einem Faktor von 2,26 bzw. für (110) einem Faktor von 3,21, welche unter Berücksichtigung eines gemessenen Fehlers von angenommen 0,2 Å, ein epitaxisches Wachstum unter vorher erwähnter Bedingung zulässt. Im Gegensatz dazu verhindert eine auf Silizium bestehende Oxidschicht vor der Abscheidung diesen Ansatz. Unter der Betrachtung, dass bei  $T=100^\circ\text{C}$  Substrattemperatur MoS<sub>2</sub> nach Abscheidung auf Silizium weitgehend amorph ist, kann dieses auch bei  $T=25^\circ\text{C}$  vermutet werden. Erst eine entsprechende Substrattemperatur von  $300^\circ\text{C}$  erhöht die Adatombeweglichkeit in einem ausreichenden Maße und fördert ein fast ausschließlich kristallines Wachstum von MoS<sub>2</sub>. Nachfolgende Betrachtungen der Beugungsbilder von Probe 3 von MoS<sub>2</sub> auf der nächsten Seite sollen Aufschluss über die Orientierung dieser Bereiche geben.



**Abbildung 3.12: TEM Beugungsaufnahme  $\text{MoS}_x\text{-WSe}_y$  Schichtoberfläche [45] (PLD).**



**Abbildung 3.13: TEM Beugungsaufnahme  $\text{MoS}_2$  von Probe 3 (PLD).**

Eine Beugungsaufnahme der Probe 3 ist in Abbildung (3.13) dargestellt. Anhand des Beugungsbildes in Abbildung (3.13) sind 3 scharfe Beugungsringe (1, 2, 4), welche auf ein polykristallines Material hinweisen. Des Weiteren erkennt man einen etwas unscharfen, verwaschenen Ring (3), der noch teilweise amorphe Gebiete kennzeichnet. Unter der Voraussetzung, dass der innere Ring 1 mit  $d_{hkl1} = 6,5 \text{ nm}$  aus Tabelle (3.8) und (002)

Orientierung bekannt ist, kann man über den Ansatz  $\frac{d_{hkl1}}{d_{hklx}} = \frac{R_x}{R_1}$  mit  $x = (2, 3, 4)$  das

Verhältnis der einzelnen Radien sowie den Netzebenenabstand von Ring 2 - 4 bestimmen. Vergleicht man die Radienverhältnisse mit einer bekannten Probe [45] in Abbildung (3.12), welche als Referenz dient, so ist eine Zuordnung der Beugungsringe in Bezug auf die Orientierung der Netzebenen sowie die Berechnung der Netzebenenabstände möglich. Damit ergeben sich entsprechend der Verhältnisse in Tabelle (3.9) folgende Orientierungen sowie Netzebenenabstände für die  $\text{MoS}_2$  Kristalle von Probe 3.

**Tabelle 3.9: Auswertung der  $\text{MoS}_2$  Schicht von Probe 3 durch Vergleich mit  $\text{MoS}_x\text{-WSe}_y$  in [45].**

Ring	$\text{MoS}_x\text{-WSe}_y$ Verhältnis	$\text{MoS}_2$ Verhältnis	Orientierung	Netzebenenab- stand $d_{hkl}$ [Å]	Literaturwerte [46] für $d_{hkl}$ [Å]
1	-	-	(002)	6,5	6,15
2	2,25	2,21	(100)	2,9	2,74
3	2,69	2,66	(103)	2,4	2,28
4	3,83	3,79	(110)	1,7	1,58

Durch die gute Übereinstimmung von den Ringen 2 bis 4 in Abbildung (3.12.) und (3.13), treten laut den Verhältnissen in Tabelle (3.9) Beugungsringe neben (002) auch mit (100)

sowie (110) auf. Die  $\text{MoS}_2$  Kristalle wachsen primär mit (002)-Netzebenen senkrecht zur Substratoberfläche mit (c||)-Textur, dass durch einen scharfen inneren Ring hoher Intensität geschlussfolgert wird. Andere Kristallorientierungen wie (100), welche senkrecht auf (002) stehen, sowie (110) und (103) ergeben sich gleichzeitig mit der (002) Textur durch die hohe Anzahl von möglichen Freiheitsgraden der  $\text{MoS}_2$  Kristalle im Raum. Die Wahrscheinlichkeit, Kristalle mit dieser Orientierung vorzufinden, ist aufgrund der geringeren Intensität der Beugungsringe niedriger als mit (002). Die tiefer liegenden Netzebenen der Kristallite aus Abbildung (3.11a & 3.11b), welchem mit einem Abstand von  $\bar{d} = 2,5 \pm 0,2 \text{ \AA}$  über den Bildmaßstab bestimmt wurden, wachsen mit (100) oder (103) Orientierung. Aufgrund des schärferen Ringes 2 mit (100) überwiegt wahrscheinlich diese.

Eine andere Erklärung für das Auftreten von verschiedenen Orientierungen kann aber auch eine Veränderung des Wachstumsmechanismus von  $\text{MoS}_2$  wie in [47] beschrieben darstellen. Dabei findet ein Texturumschlag von (002) zum (100) orientierten Wachstum statt. Ausgangspunkt dafür ist eine aus Schwefel bestehende Basisschicht weniger nm Dicke, deren Kristallite parallele Ebenen zur Substratoberfläche ( $c \perp$ ) aufweisen. Bei Vorhandensein von Keimen werden sich nachfolgend auftreffende Mo und S Teilchen eher an den reaktiven Zentren der edge planes als an den inerten basalen Ebenen der Basisschicht mit ( $c \perp$ ) anlagern. Das Wachstum ab diesem Zeitpunkt findet primär durch Kristalle mit (c||) statt, dessen Wachstumsgeschwindigkeit innerhalb der Ebenen größer ist, als senkrecht zu den Van-der-Waals- Ebenen. Es wachsen senkrecht zum Substrat Lamellen, von denen sich Verzweigungen mit paralleler Wachstumsrichtung zum Substrat bilden, jedoch bei dichter Anordnung senkrechter Lamellen diese in ihrer Ausdehnung eingeschränkt sind und an den Nachbarlamellen anstoßen. Ein erfolgter Texturumschlag von (002) mit ( $c \perp$ ) zu (100) mit (c||) ist nicht mehr umkehrbar. Die Textur mit (110) orientierten Wachstum soll hierbei gleichbedeutend wie die Textur (100) betrachtet werden. Für eine genauere Betrachtung dieser Bereiche, besonders der Dicke der Basisschicht, sind aber noch weitere Untersuchungen im Querschliff unter Abdünnung in Transmissionselektronenspektroskopie durchzuführen.

Die Netzebenenabstände in [46] sind Angaben, wenn  $\text{MoS}_2$  in der stabilen hexagonalen Modifikation kristallisiert. Somit ist der mittels PLD abgeschiedenen  $\text{MoS}_2$  Schicht bei 300 °C Substratheizung eine hexagonale Struktur zu zuweisen. Abweichungen der einzelnen Messwerte sind auf die Analysemethode zurückzuführen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in [32] publiziert.

### 3.1.6 Dichteanalyse von MoS<sub>2</sub>

Als Grundlage für die Dichteanalyse dient die in Abschnitt (2.4.4) beschriebene radiale Verteilungsfunktion. In Tabelle (3.10) sind zusammenfassend alle untersuchten Schichten mit ihren Eigenschaften gezeigt.

**Tabelle 3.10: Ergebnisse der Schichtdichteanalyse.**

Substrattemperatur [°C]	25	100	300
Struktur	amorph	amorph	kristallin
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,05 / 3,28	4,0	2,92
Substrat	NaCl / Silizium	Silizium	Silizium

Amorphe MoS<sub>2</sub> Schichten auf NaCl und Silizium bei einer Substrattemperatur von 25°C zeigen ähnliche Werte von 3,05 g/cm<sup>3</sup> bzw. 3,28 g/cm<sup>3</sup>. Durch eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 100 °C kann die Dichte auf 4,0 g/cm<sup>3</sup> vergrößert werden. Diese Schicht ist ebenfalls amorph. Vermutlich ist eine Substrattemperatur von 100 °C nicht ausreichend, um ein kristallines Wachstum von MoS<sub>2</sub> Schicht zu fördern. Jedoch ist es durch eine erhöhte Beweglichkeit der zum Schichtwachstum beitragenden Mo und S Atome an der Substratoberfläche möglich, größere Packungsdichten bei amorphen Schichten zu erzeugen. Erhöht man die Substrattemperatur auf 300 °C, so ergibt sich eine geringere Dichte von 2,92 g/cm<sup>2</sup>. Eine mögliche Ursache dafür ist das Wachstum von Kristalliten bis zu 20 nm Durchmesser mit diskreten Atomabständen, deren Packungsdichte durch die sich ausbildende Gitterstruktur begrenzt ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit dem PLD Verfahren größere Dichten von MoS<sub>2</sub> als bei gesputterten MoS<sub>2</sub> Schichten in [35], jedoch geringere Dichten als mit dem IBAD-Verfahren in [13] erreicht werden können.

Eine Möglichkeit, um dichte MoS<sub>2</sub> Schichten ähnlich wie natürliches Molybdänsulfid von 4,8 g/cm<sup>3</sup> zu erreichen, besteht durch die Verwendung einer ionengestützten Schichtabscheidung. Das kann durch eine auf das Substrat gerichtete Ar-Ionenquelle wie in [11] realisiert werden. Seitzman gibt in [11] ein ideales Ionen / Atom Verhältnis mit  $R=0,04$  an. Durch eine hohe  $E_{kin}$  der beim PLD-Prozess ablatierten Teilchen ist dafür jedoch nur ein geringer Energiebetrag für die schichtunterstützten Ionen notwendig. Eine ionengestützte Abscheidung fördert außerdem das Wachstum von vorzugsweise basal orientierten MoS<sub>2</sub> Schichten ( $R=0,04$ ) bzw. durch eine Erhöhung der Oberflächenbeweglichkeit der Adatome wird die Anzahl von Gitterbaufehlern vermindert.

### 3.1.7 Zusammenfassung der Grundlagenuntersuchungen für MoS<sub>2</sub>

Als Parameter unter der Berücksichtigung der Eigenschaften von dünnen MoS<sub>2</sub> Schichten, wie

- geringe Partikulatkonzentration von 2 %
- geringe, mittlere Schichtrauigkeit  $R_A < 10$  nm
- geringe Schichteigenspannungen von -0,72 GPa
- hexagonale Kristallstruktur
- Dichte von 2,92 g/cm<sup>3</sup>

werden Fluenzen von  $H \leq 1,9$  J/cm<sup>2</sup> und  $H > 0,7$  J/cm<sup>2</sup> oberhalb der ermittelten Abtragsschwelle von MoS<sub>2</sub> bei einer Substrattemperatur von 300 °C für die Abscheidung von MoS<sub>2</sub> mittels PLD empfohlen.

## 3.2 Haftfestigkeitsuntersuchungen

Da spätere tribologische Untersuchungen an MoS<sub>2</sub> und ta-C Schichten durchgeführt werden sollen, ist eine gute Haftung auf dem Substrat notwendig. Eine geeignete Zwischenschicht, die als Haftvermittler dient, kann die Haftung einer MoS<sub>2</sub> bzw. ta-C- Schicht auf dem Substrat verbessern. Weiterhin kann sie aber auch als Spannungsgradientenschicht verwendet werden. [72].

### 3.4.1 Haftfestigkeitsuntersuchungen an MoS<sub>2</sub> Schichten

Nach einer umfangreichen Betrachtung der Schichteigenschaften von MoS<sub>2</sub> auf Silizium, sollen nun die optimalen Schichtabscheidungsparameter für die Beschichtung von Stahl 2990 genutzt werden. die Haftfestigkeit von MoS<sub>2</sub> mittels Ritztest (siehe Kapitel: 2.4.2) bei ansteigender Lastrate soll nun nachfolgend mit dem Scratchtester der Firma CSM Instruments untersucht werden.

Wie in [52] festgestellt wurde, bevorzugt eine geringere Aufwachsrate von MoS<sub>2</sub> die Ausbildung von basalen Netzebenen, wofür für Ritztestuntersuchungen und für weitere tribologische Untersuchungen dieses für die Herstellung der MoS<sub>2</sub> Schicht auf Stahl berücksichtigt werden soll. Jedoch nach den im Kapitel 3.1.2 beschriebenen Erscheinungen, war es mittels PLD schwierig, dicke MoS<sub>2</sub> Schichten mit  $d \geq 1 \mu\text{m}$  Schichtdicke herzustellen. Diesbezüglich soll nur an einer ausgewählten Probe G die Haftfestigkeitseigenschaften von MoS<sub>2</sub> auf Stahl ohne Haftschicht erläutert werden. Folgende Prüfbedingungen wurden für den Ritztest genutzt.

#### allgemeine Prüfbedingungen:

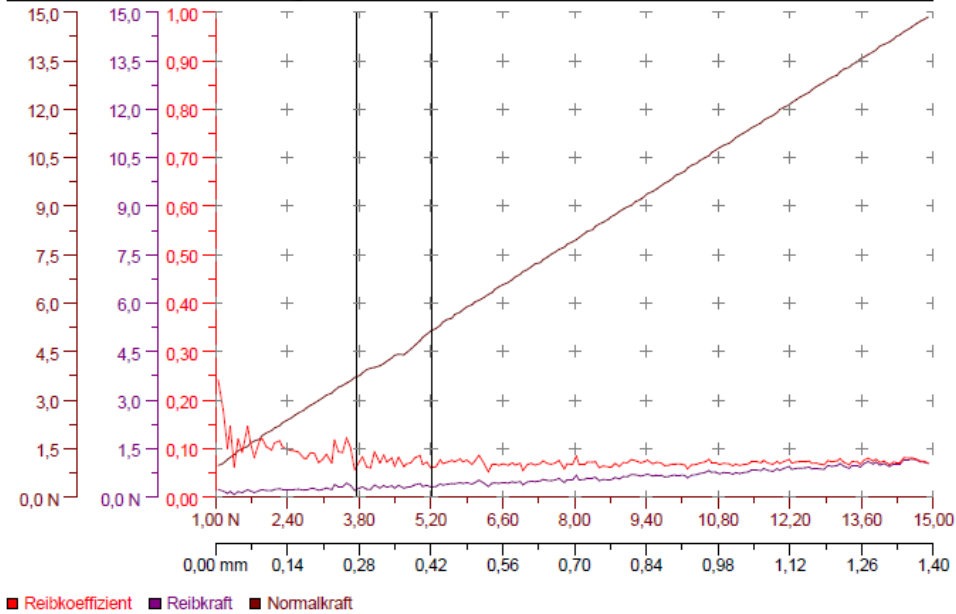
Lastrate: 100 N/min  
 Maximallast: 15 N  
 Ritzgeschwindigkeit: 10 mm/min

Parameter für die Schichtabscheidung auf Stahl 2990 für Probe G:

$$A = 13 \text{ mm}^2 \quad H = 1,9 \text{ J/cm}^2 \quad f_p = 10 \text{ Hz} \quad d = 640 \text{ nm (G)} \quad T_{\text{sub}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

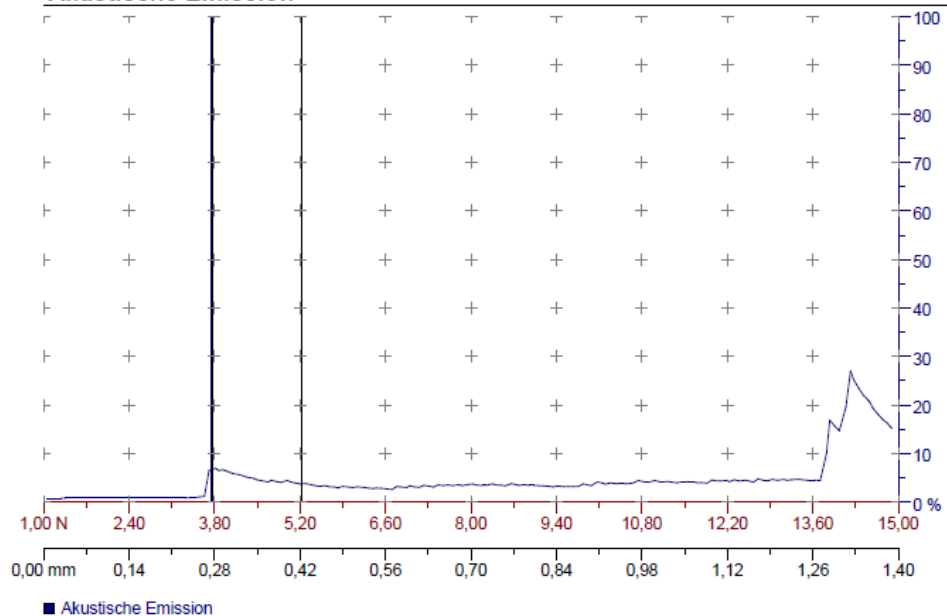
In Abbildung (3.14) ist die erzeugte Ritzspur durch Abgleiten des Indenters auf Probe G gezeigt. Weiterhin wurden mit Hilfe der Auswertungssoftware die Funktionsverläufe von Reibungskoeffizient, Reibkraft, Normalkraft in Diagramm (3.9) sowie die akustische Emission aufgezeichnet.

Normalkraft und Reibung



**Diagramm 3.9: Reibkraft und Reibungskoeffizient gegenüber der Normalkraft der Probe G.**

Akustische Emission

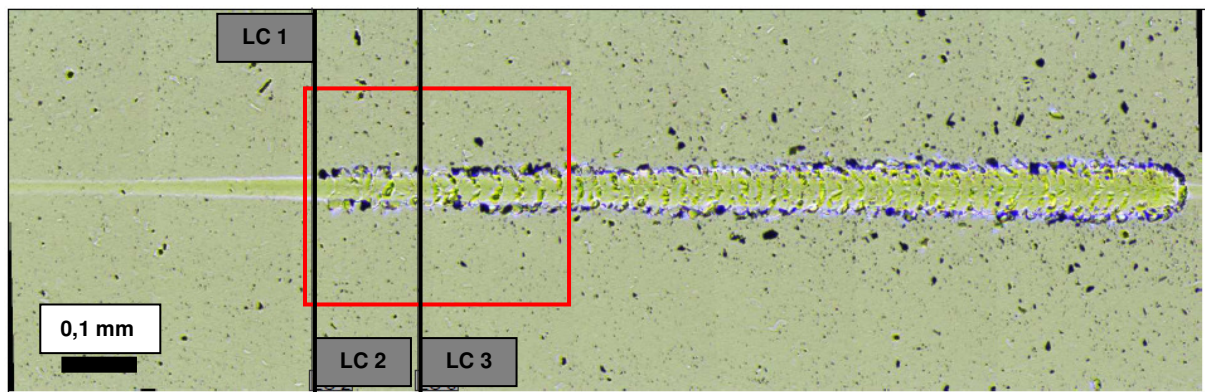


**Diagramm 3.10: Akustische Emission (AE) der Probe G.**

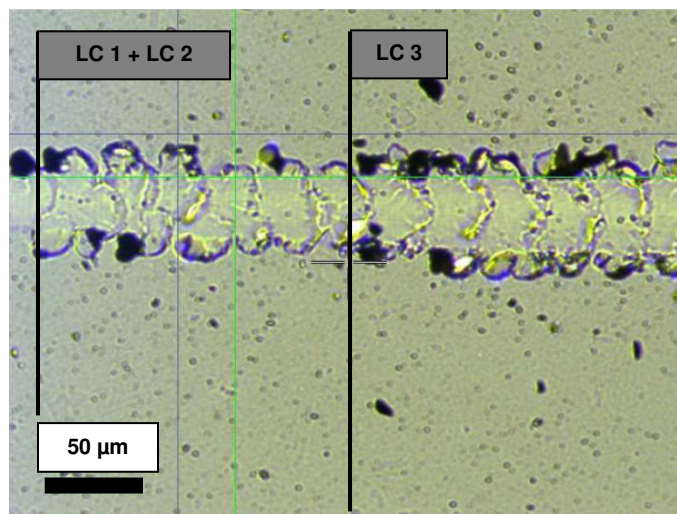
Eine optische Analyse der 1,4 mm langen Ritzspur, die einer Maximallast von 15 N entspricht, signalisiert ein gleichzeitiges Auftreten der kritischen Lasten  $L_{c1}$  und  $L_{c2}$  schon bei 3,8 N. Dabei kann eine Kombination von örtlichen, kohäsiven Grenzflächenabplatzungen (schwarz) an den Spurrändern sowie kreisförmigen Hertz'schen Rissen innerhalb der Ritzspur festgestellt werden. Eine Vergrößerung des rot markierten Bereiches in Abbildung (3.14) soll das in nachfolgender Abbildung (3.15) verdeutlichen.



Eine Betrachtung der akustischen Emission signalisiert einen ansteigenden Funktionswert mit einem Maximum von kleiner als 10%. Des Weiteren findet gleichzeitig eine fortschreitende plastische Deformation des Substratgrundmaterials statt, bei der es vor dem Indenter zu Druck- und Schubspannungen im Schichtsystem kommt. Unterhalb beziehungsweise kurz nach dem Indenter wirken Scher- und Zugkräfte, wodurch sich Risse im Schichtsystem bilden.



**Abbildung 3.14: Ritzspur von Probe G ohne Substratheizung auf Stahl 2990 bei 1,9 J/cm<sup>2</sup>.**



**Abbildung 3.15: Vergrößerte Darstellung der Ritzspur des schwarz markierten Bereiches von Probe G.**

Erhöht man die Normallast  $F_N$  weiter, so tritt bei 5,2 N die kritische Last  $L_{c3}$  auf. Das zeigt sich durch örtliche adhäsive Grenzflächenabplatzungen innerhalb der Ritzspur, welche zum vollständigen Schichtversagen von MoS<sub>2</sub> führen.

Eine gleichzeitige AE-Messung von 5% lässt darüber keine konkreten Rückschlüsse zu. Danach kommt es im weiteren Verlauf zur Ausbildung von Knickrissen in der Ritzspur. Diese Veränderung des Rissmusters ist wahrscheinlich ein weiteres Indiz für das Versagen der MoS<sub>2</sub> Schicht.

Der Reibkoeffizient im Diagramm (3.9) zeigt aufgrund der guten Schmiereigenschaften von MoS<sub>2</sub> einen sehr geringen Wert von 0,05 bis 0,1 und verläuft über den gesamten Messbereich nahe zu konstant. Durch den Zusammenhang  $F_R = \mu \cdot F_N$  ist der Funktionsverlauf der Reibkraft zu erklären. Die Reibkraft ist neben den elastischen/ plastischen Spannungen, die durch das Eindringen des Indenters hervorgerufen werden und den Schichteigenspannungen eine der treibenden Kräfte für das Versagen des Schichtsystems. Durch einen geringen Reibungskoeffizienten, kann sich keine ausreichende Reibkraft aufbauen, um nach [4], S.80 ein charakteristisches Schichtversagen einzuleiten.

Weiterhin ist neben der Betrachtung des Reibungskoeffizienten auch die Substrat- und Schichthärte aber auch die Schichteigenspannungen sowie die Oberflächenrauigkeit der Schicht entscheidend, welche allerdings für MoS<sub>2</sub> ( $R_a=12$  nm) eine vernachlässigbare Rolle einnimmt. Es ist hierbei zu bemerken, dass gerade bei einer dünnen Schicht (Probe G) der Einfluss der Substrateigenschaften besonders groß ist und dieses zu Messverfälschungen führt. Eine harte c-BN Schicht (70 GPa) erzeugt starke elastische Wellen, welche aus der Energiefreisetzung bei der Bildung von Rissen entstehen [2]. Diese Wellen können sehr gut mit der AE-Messung detektiert werden, was Rost in [4], S.80 gezeigt hat. Im Gegensatz dazu zeigt die akustische Emission im Diagramm (3.10) bei MoS<sub>2</sub> maximale Werte von kleiner 10 % beim Versagen der Schicht und 25 % bei der Maximallast von 15 N. Das deutet auf eine relativ weiche MoS<sub>2</sub> Schicht der Probe G mit geringerer Härte hin.

Als Messfehler ist hierbei besonders der Indenter zu erwähnen, da Schädigungen der Diamantspitzegeometrie zu großen Messfehlern führen. Außerdem ist es generell kritisch zu betrachten und eher unmöglich, die Haftfestigkeit von Schichten auf Substraten deren Materialhärten sich sehr stark voneinander unterscheiden, annähernd genau zu bestimmen.

Vergleichbare Scratchtestergebnisse mit einer ähnlichen MoS<sub>2</sub> Schichtdicke wurden in der Literatur nicht gefunden. Müller [55] erreichte bei gesputterten MoS<sub>2</sub> mit 10 µm Dicke Werte für  $L_{c3}$  von 10 N auf AISI 440C Stahl. Fox [15] verbesserte die Eigenschaften von MoS<sub>2</sub> durch die gleichzeitige Abscheidung von kleinen Metallmengen (Ti) mit MoS<sub>2</sub> (cosputtering) bei Abscheidung mit DC-Magnetron. Diese Schichten waren härter, resistenter gegen Abtrag und weniger empfindlich gegen Wasserdampf mit  $\mu=0,02$  bei 40% Luftfeuchte. Scratchtestergebnisse ergaben kritische Lasten von über 120 N. Diese MoS<sub>2</sub>/Metall Schichten werden in der Literatur auch als MoST bezeichnet.

### Zusammenfassung

- Geringe Haftfestigkeitseigenschaften vom amorphen MoS<sub>2</sub> auf Substrat Stahl 2990 mit maximalen L<sub>c3</sub> von 5,2 N ohne Haftschicht.
- Messergebnisse der kritischen Lasten werden infolge der dünnen MoS<sub>2</sub> Schicht überwiegend durch das Substrat beeinflusst.

Für genaue Aussagen müsste die Härte durch eine Analyse mittels Rockwell-Eindrucktest konkret bestimmt werden.

### Möglichkeiten zur Verbesserung der Haftfestigkeit bzw. der Härte

- Verwendung einer Haftschicht, bestehend aus TiN [12] mit einer Dicke von 30-40 nm oder Cr von 30 nm [14].
- Zusätzliche Reinigung des Substrates mit Ionenbeschuss vor der Schichtabscheidung.
- Cosputtering von Ti [15] für eine Verbesserung der Schichthärte sowie Erhöhung von L<sub>c3</sub>.
- PLD Abscheidung von MoS<sub>2</sub> mit Multilayerarchitektur bei Verwendung von Ti in [49 ], Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [75] oder der WSe [45].

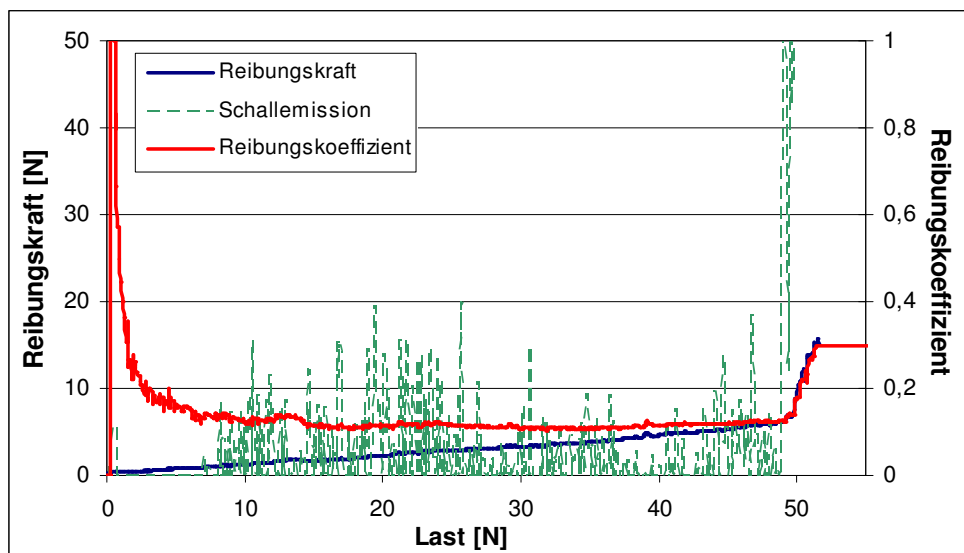
### 3.2.2 Haftfestigkeitsuntersuchungen an ta-C Schichten

Die besonders hohe Härte von 60-65 GPa [64] von tetraedisch amorphen Kohlenstoff -schichten lässt sie für den Einsatz als Verschleißschuttschichten sehr interessant erscheinen. Für eine bessere Haftung von ta-C auf Stahl haben sich Haftvermittler-zwischenschichten wie Wolframcarbid (WC) als günstig erwiesen [77], S.85. In [78] wurden verschiedene Ritztestversuche bei unterschiedlicher WC-Haftschichtdicke zwischen (40 nm und 300 nm) durchgeführt, wobei für eine Dicke von 80 nm WC höchste kritische Lasten für ta-C erreicht wurden [78]. Rost [77], S.85 beschrieb eine Dicke von 60 nm für polierte Substrate mit  $R_a < 50 \text{ nm}$  als ausreichend. Beträgt die Rauigkeit der Substrate mehr als 100 nm, so sind Haftschichtdicken von 250 nm erforderlich. Die Ritztests bei ta-C- Schichten wurden im Gegensatz zu  $\text{MoS}_2$  mit dem IPA- Scratchtester durchgeführt.

#### Allgemeine Prüfbedingungen für ta-C Schichten:

Lastrate: 10 N/min  
 Maximallast: 55 N bzw. 30 N  
 Ritzgeschwindigkeit: 5 mm/min

#### WC-Hartmetall

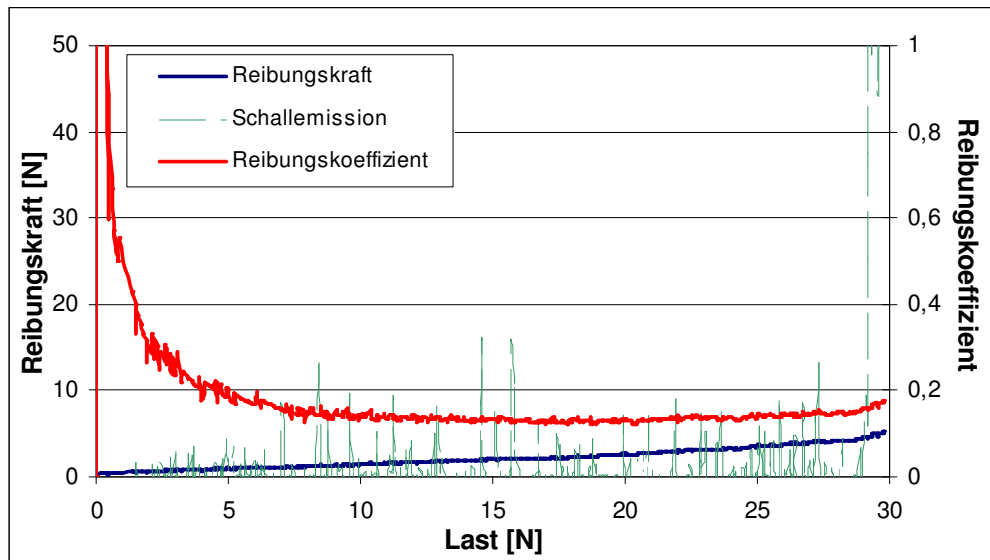


**Diagramm 3.11: Reibungskraft, Reibungskoeffizient und Schallemission in Abhängigkeit von der Last während des Ritztests an ta-C mit einer Schichtdicke von 1,7 µm ta-C und ta-C mit einer Schichtrauigkeit von 36,1 nm, (80 nm Wolframcarbid).**

Der in Diagramm 3.11 dargestellte Verlauf der Reibungskraft und des Reibungskoeffizienten  $\mu$   $F_R$  kennzeichnet ein Versagen bei 50 N durch einen steilen Anstieg von  $F_R$  und  $\mu$  sowie durch das Einsetzen der Schallemission.

Anhand der Ritzspur wurden die in Kapitel (2.4.2) beschriebenen  $L_C$ -Werte den Schichtschädigungen von ta-C während des Ritzens zugeordnet. Die auftretenden Erscheinungen werden in Tabelle (3.11) den konkreten  $L_C$ -Werten gegenübergestellt. Neben der guten Haftfestigkeit zeigt die Schicht einen sehr geringen Reibungskoeffizienten von  $\mu \approx 0,1$  beim Ritzen mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min.

### X32 Stahl

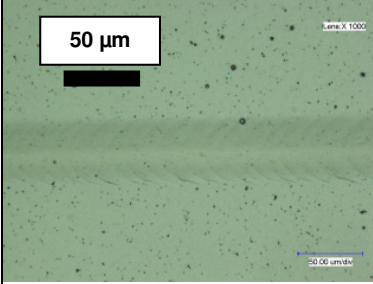
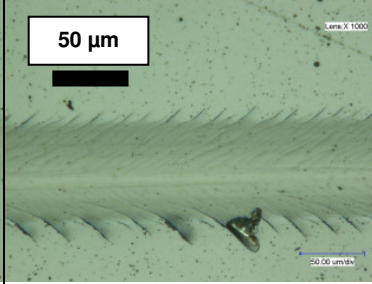
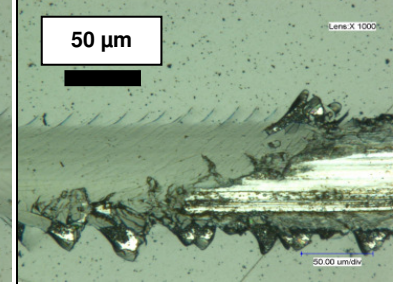


**Diagramm 3.12: Reibungskraft, Reibungskoeffizient und Schallemission in Abhängigkeit von der Last während des Ritztests an ta-C mit einer Dicke von 1,6 µm und einer Schichttrauhigkeit von 31 nm, (80 nm Wolframcarbid).**

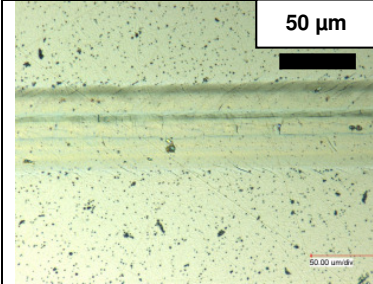
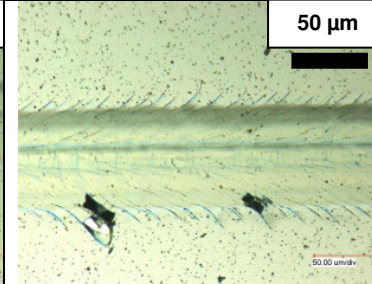
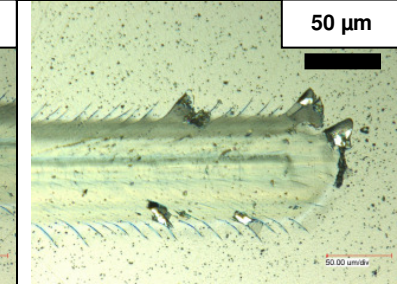
Auch die Haftung von ta-C auf dem gegenüber WC-Hartmetall weicheren X32 Stahl ist sehr gut. Laut den Messwerten in Diagramm (3.12) für Reibkraft und Reibungskoeffizient ist kein eindeutiges Versagen der Schicht durch einen typisch steilen Anstieg von  $F_N$  und  $\mu$  feststellbar (Vergleich siehe Diagramm 3.11), das auch durch eine optische Analyse der Ritzspur bestätigt werden kann. Dagegen konnte durch die Messung der Schallemission ein Versagen vermutet werden, das aber mit der vorherigen Aussage im Widerspruch steht.

Wahrscheinlich liegt  $L_{C3}$  geringfügig über der Maximallast von 30 N. Rost [77], S.85 konnte eine Haftfestigkeit mit  $L_{C3}$  von 33 N bei einer 1 µm dicken ta-C Schicht und einer mit 60 nm dicken WC-Haftschrift auf X32 feststellen. Die kritischen Lasten  $L_{C1}$ ,  $L_{C2}$  wurden ebenfalls für die Ritztestmessung bestimmt und sind mit der im Ritzverlauf auftretenden Schichtschädigung in Tabelle (3.12) gezeigt.

**Tabelle 3.11: Zuordnung der kritischen Lasten charakteristischen Schichtschädigungen für ta-C auf WC-Hartmetall.**

		
<p><b><math>L_{c1} = 17 \text{ N}</math></b></p> <p>Hertz'sche Zugrisse</p>	<p><b><math>L_{c2} = 48 \text{ N}</math></b></p> <p>örtliche Grenzflächen - abplatzungen (kohäsives Schichtversagen)</p>	<p><b><math>L_{c3} = 50 \text{ N}</math></b></p> <p>Delamination der ta-C Schicht (adhäsives Schichtversagen)</p>

**Tabelle 3.12: Zuordnung der kritischen Lasten charakteristischen Schichtschädigungen für ta-C auf X32 Stahl.**

		
<p><b><math>L_{c1} = 17 \text{ N}</math></b></p> <p>Hertz'sche Zugrisse in der Spur, Längsrisse neben der Ritzspur (rot)</p>	<p><b><math>L_{c2} = 26 \text{ N}</math></b></p> <p>örtliche Grenzflächen - abplatzungen (kohäsives Schichtversagen)</p>	<p><b><math>L_{c3} = \text{k. Angabe}</math></b></p> <p>adhäsives Schichtversagen ist optisch nicht zu erkennen</p>

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass aufgrund der größeren Materialhärte von WC-Hartmetall gegenüber X32 Stahl für PLD abgeschiedene ta-C Schichten das beste Haftfestigkeitsergebnis mit  $L_{c3} = 50 \text{ N}$  erzielt werden konnten.



### 3.3 Tribologische Untersuchungen an MoS<sub>2</sub>

Durch die Kombination von MoS<sub>2</sub> mit dem Substratmaterial Stahl erschließen sich neue Einsatzfelder für eine Trockenschmierung von Maschinenbauteilen im Automobilbereich sowie im Hochvakuum, weshalb diesbezüglich in diesem Kapitel die tribologischen Eigenschaften von MoS<sub>2</sub> in Bezug auf das Reibungs- und Verschleißverhalten mittels pin on disc Tribometer bei einer Normallast von 1 N untersucht werden. Dabei wird zwischen den Tribosystemen MoS<sub>2</sub> und Stahl sowie MoS<sub>2</sub> und ta-C unterschieden. Als Substrate für die MoS<sub>2</sub> Schichten werden Stahl 2990 Substrate genutzt. Die theoretischen Grundlagen sowie das Messsystem und den sich ergebenden Messgrößen sind im Kapitel (2.2) und Kapitel (2.4.3.) vorgestellt wurden.

#### 3.3.1 Tribologisches System Stahl mit MoS<sub>2</sub>-Schicht gegen Stahl

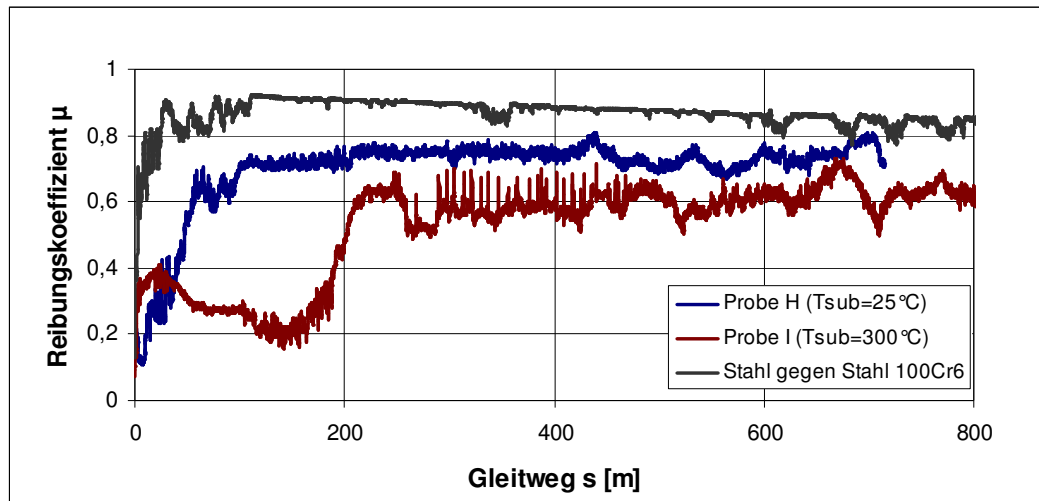
An Probe H und Probe I wird der Einfluss der Mikrostruktur auf die tribologischen Eigenschaften von MoS<sub>2</sub> bei Verwendung einer Stahl 100Cr6 Kugel als Reibpartner betrachtet. Dafür werden folgende Parameter genutzt.

**Tabelle 3.13: Dokumentation der Prüfparameter für tribologisches System MoS<sub>2</sub>-Schicht gegen Stahl.**

Umgebungsmedium: Luft Datenerfassungsrate: 1 Hz Normallast: 1 N Distanz: 715 m Probe H, 800 m Probe I Gleitgeschwindigkeit: 0,1m/s Temperatur: 22-23 °C Luftfeuchte: 40-44% Kreishalbmessung: 2 mm	Prüfkörper  Substrat: Stahl 2990  Schicht: MoS <sub>2</sub> Schichtrauigkeit Probe H: Ra= 6,6 nm Probe I: Ra= 9,3 nm	Reibpartner  Kugel: Stahl 100Cr6 unbeschichtet  Kugelradius: 3mm
--	---	---

Anhand des Diagramms (3.13) soll der Einfluss der Substrattemperatur auf den Verlauf des Reibkoeffizienten  $\mu$  von MoS<sub>2</sub> sowie das allgemeine Verschleißverhalten betrachtet werden.

Ein Anstieg von  $\mu$  der Probe H tritt schon nach kurzer Wegstrecke von 100 m auf, welcher durch einen starken Sprung von 0,15 auf 0,73 gekennzeichnet ist. Innerhalb dieses Bereiches wirkt ausschließlich Haftreibung. Durch einen vermutlich schweren mechanischen Verschleiß des Feststoffschmiermittels MoS<sub>2</sub> erhöht sich der Reibungskoeffizient, wobei das Schmiermittel nach 200 m völlig aufgebraucht zu sein scheint. Der Reibwert bei einem Gleitweg von 200 m entspricht fast dem Reibwert von Stahl gegen Stahl, dass eine separate Messung bei gleichem Gleitweg zeigt.



**Diagramm 3.13: Reibungsverläufe des tribologischen Systems Stahl 2990 mit MoS<sub>2</sub> gegen Stahl, Probe H für 800 m (400 nm MoS<sub>2</sub>, 1 J/cm<sup>2</sup>; T=25 °C), Probe I (200 nm MoS<sub>2</sub>, 1 J/cm<sup>2</sup>; T=25 °C).**

Im Gegensatz zu Probe H ergibt sich bei Probe I ein anderer Reibungsverlauf. Der Anstieg von  $\mu$  in der Startphase ist auf starke Haft bzw. Festkörperreibung zurückzuführen. Durch Überwindung der Scherkräfte, d.h. durch Umlegen der auf dem Substrat senkrecht stehenden Kristallebenen mit (100) Orientierung und leichtes aneinander Abgleiten der Schwefelschichtblättchen vermindert sich der Reibungskoeffizient im weiteren Verlauf. Die anfängliche Haftreibung geht in den Zustand der Gleitreibung über. Infolge von Grenzreibung bzw. Mischreibung unter der Ausbildung von Adsorptions- und Reaktionsschichten durch Chemiesorption wird vermutlich der Reibungskoeffizient  $\mu$  vermindert. Der darauf folgende Anstieg ist wahrscheinlich durch einen zunehmenden mechanisch- tribochemischen Verschleiß begründet, der im nachfolgenden Abschnitt genauer beschrieben wird. Nach 230 m verläuft der Reibungskoeffizient  $\mu$  mit 0,5 bis 0,65 von der Probe I konstant. Dieser Wert liegt unterhalb von Stahl gegen Stahl sowie von Probe H, so dass trotz des vollständigen Verbrauches des Festschmierstoffes eine bleibende Reibungsverminderung erzielt werden konnte. Eine Vergütung des Stahlsubstrates wäre dabei anzunehmen. Die Spitzen im Reibungsverlauf von Probe I im Diagramm (3.13) könnten sich durch Ruckgleiten (Stick-Slip) ergeben, wodurch das System zu Schwingungen angeregt und durch unerwünschte Geräuschentwicklung begleitet wird. [50]

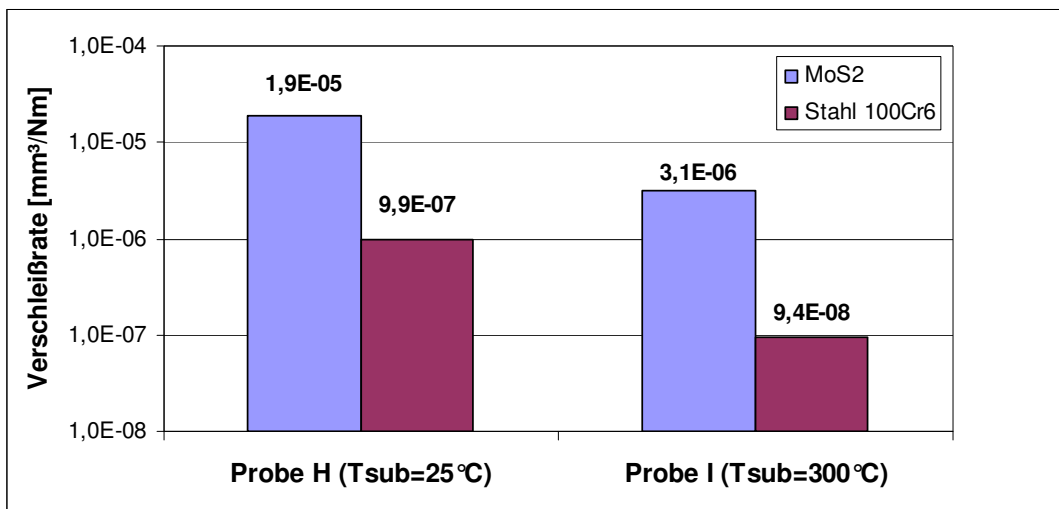
Ursache für die Unterschiede zwischen Probe H und Probe I sind zum einen das Reibungs- sowie Verschleißverhalten, resultierend aus den Materialeigenschaften wie Mikrostruktur (Kapitel 3.1.5), Dichte (Kapitel 3.1.6) und Härte. Zum Anderen haben auch die in Kapitel (3.2.1) festgestellten schlechten Haftungseigenschaften sowie das Umgebungsmedium Sauerstoff einen Einfluss auf das Tribosystem.



Roberts [18] erläuterte, dass die Schmierfähigkeit in Abhängigkeit von der Kontaktlast, Gleitgeschwindigkeit und von der Gaszusammensetzung der Umgebung variiert, der MoS<sub>2</sub> Film ausgesetzt ist. Der letzte von diesen Faktoren, die Umgebung, hat bei weitem den größten Einfluss auf die Reibung. Bei durchgeführten Untersuchungen im Hochvakuum zeigten MoS<sub>2</sub> gesputterte Schichten Reibkoeffizienten in der Größenordnung von 0,03. Jedoch in der Gegenwart von feuchter Luft nimmt die Reibung beträchtlich zu, wie auch bei den PLD abgeschiedenen Schichten zu. Die Mengenzunahme ist abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit, wobei sich für den Reibungskoeffizient bei 50 % Luftfeuchte ein  $\mu$  von 0,2-0,3 ergibt. Die Zunahme ist auf die Adsorption von Wassermolekülen zurückzuführen, die MoS<sub>2</sub>-Filme oxidieren. Damit werden Beständigkeit und Schmiereigenschaften gemindert [18]. Dieses Problem ist besonders bei edge plane sowie rundum orientierten MoS<sub>2</sub> Schichten von Bedeutung.

Aufgrund der geringen Beständigkeit von MoS<sub>2</sub> sollen für die Verschleißbestimmung das Schichtsystem Stahl mit MoS<sub>2</sub> Schicht gegen Stahl bei einer Distanz von 100 m getestet werden, wobei sich folgende Parameter geändert haben.

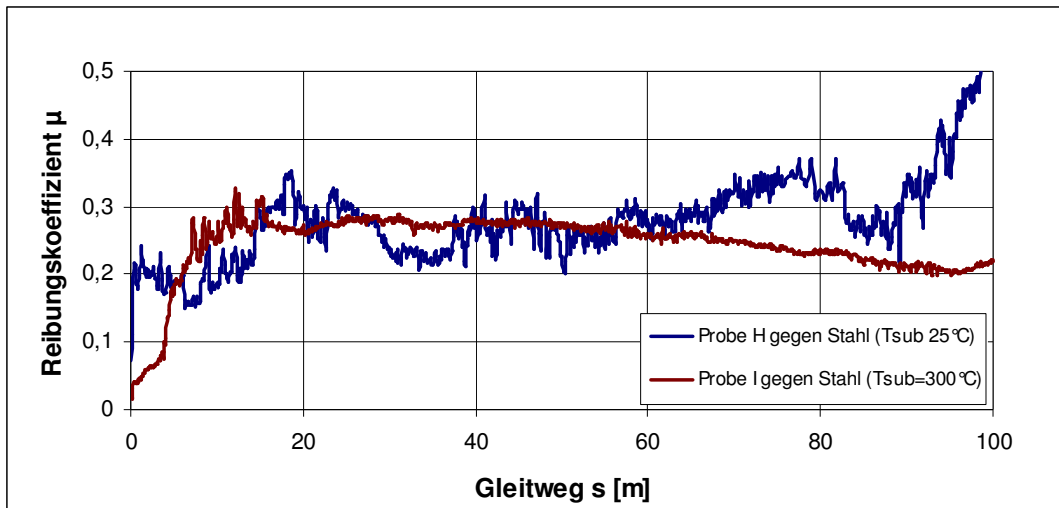
Kreisbahnradius: 4 mm, Temperatur: 22-26 °C, Luftfeuchte: 32-43%



**Diagramm 3.14: Verschleißrate des tribologischen Systems Stahl 2990 mit MoS<sub>2</sub> gegen Stahl für 100 m, Probe H (400 nm MoS<sub>2</sub>, 1J/cm²; T=25 °C), Probe I (200 nm MoS<sub>2</sub>, 1 J/cm²; T=300 °C).**

Beurteilt man die MoS<sub>2</sub> Verschleißrate im Diagramm (3.14) in Abhängigkeit von Herstellungsparametern, so ist bei MoS<sub>2</sub> generell ein schwerer Verschleiß größer  $1 \times 10^6$  mm³/Nm bei beiden Proben I und H feststellbar. Allerdings kann die Verschleißrate von MoS<sub>2</sub> bei Probe I im Vergleich zu Probe H durch eine kristalline MoS<sub>2</sub>-Struktur des Schmierfilms verringert werden.

Durch die höhere Härte der 100Cr6 Stahlkugeln gegenüber MoS<sub>2</sub> ergibt sich eine geringere Verschleißrate von  $\leq 9,9 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  für Stahlkugeln, welche ebenfalls durch kristallines MoS<sub>2</sub> auf  $9,4 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  reduziert wird. Die geringere Schichtdicke von MoS<sub>2</sub> der Probe muss bei der Verschleißrate berücksichtigt werden.



**Diagramm 3.15: Reibungsverlauf des tribologischen Systems Stahl 2990 mit MoS<sub>2</sub> gegen Stahl für 100 m, Probe H für 100 m (400 nm MoS<sub>2</sub>, 1 J/cm<sup>2</sup>; T=25 °C), Probe I (200 nm MoS<sub>2</sub>, 1 J/cm<sup>2</sup>; T=25 °C).**

Der Reibungsverlauf dieses Tribosystems entspricht für Probe H und Probe I dem gleichen Verlauf wie nach 800 m zwischen 0 und 100 m Gleitweg (siehe Diagramm 3.13).

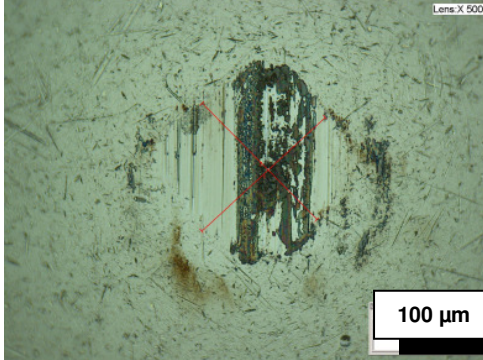
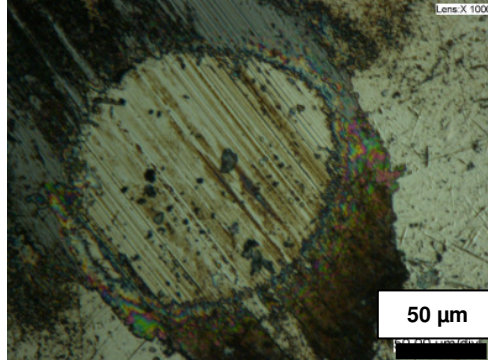
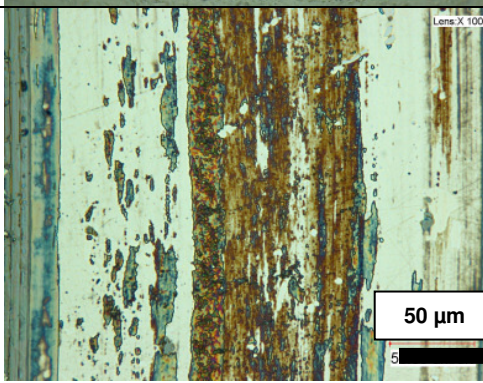
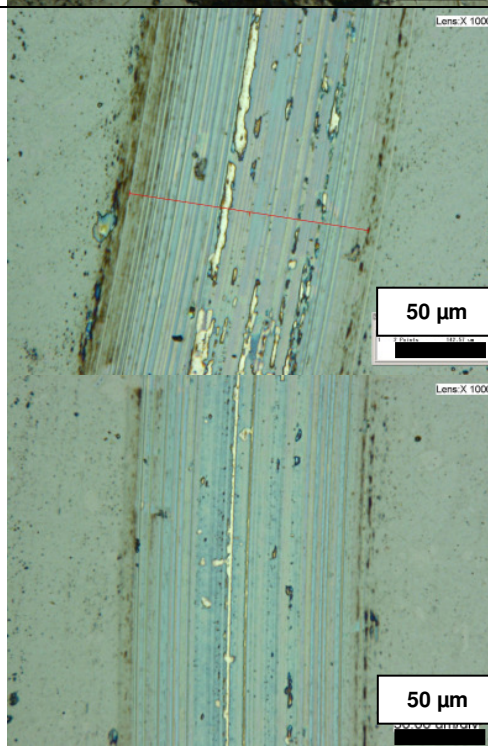
Bei Betrachtung der Verschleißspur von Probe H in Tabelle (3.14) ist ein fast vollständiger Abtrag der Schmierschicht sowie ein beginnender Verschleiß des Substratmaterials ersichtlich. Ursachen dafür sind auftretende Verschleißmechanismen wie Abrasion und Oberflächenzerrüttung. Die Auflagefläche zwischen beiden Reibpartnern ist relativ klein. Der Festschmierstoff hat seine Aufgabe, die Erhöhung des Traganteils, nicht erfüllt.

Bei Probe I ist trotz geringerer Schichtdicke von 200 nm noch MoS<sub>2</sub> Schmiermaterial auf dem Substrat vorhanden Tabelle (3.14). Durch vermutliche Chemisorption erfolgt eine vollständige Benetzung der Kugel mit MoS<sub>2</sub> im Kontaktbereich, welches zu einer Erhöhung des Traganteils durch das Schmiermittel führt.

Infolge von Abrasion kommt es über die gesamte Verschleißspur in Tabelle (3.14) zur Riefenbildung, wobei ein sehr zentraler Bereich durchgängig bis auf Stahl abgetragen scheint. Weiterhin findet man vereinzelte Partikelablösungen von MoS<sub>2</sub> durch Oberflächenzerrüttung vor.

Durch tribochemische Reaktionen kann sich vermutlich ein molekularer Grenzschichtfilm zwischen beiden Reibpartnern ausbilden, der den Reibungskoeffizienten von Probe I in Diagramm (3.15) durch Reibungsverlagerung in den Film verringert. Der Schmierfilm hat seine Aufgabe erfüllt.

**Tabelle 3.14: Kugeln & Verschleißspuren für tribol. System Stahl mit MoS<sub>2</sub>-Schicht gegen Stahl.**

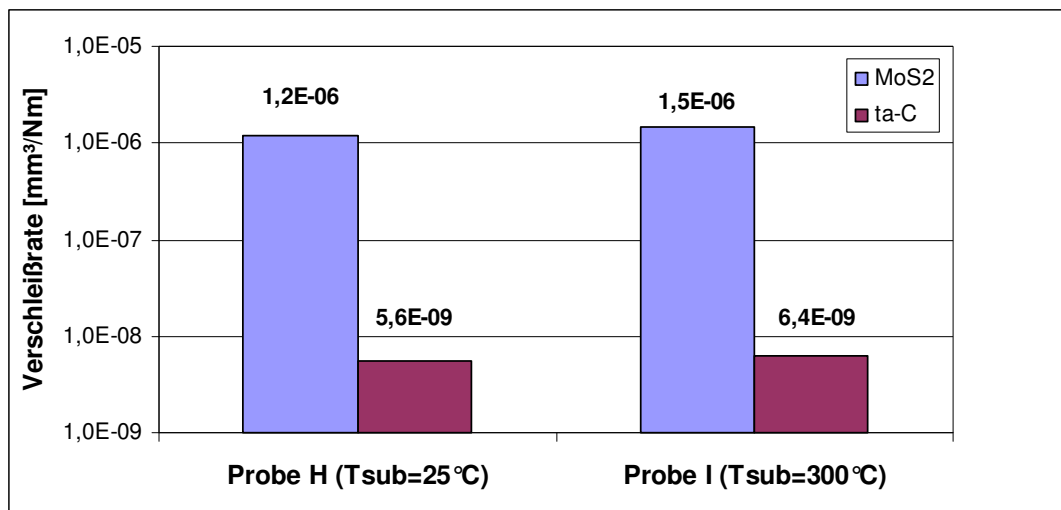
<p>Kugel (Reib-partner)</p>		
<p>Verschleiß-spur (Prüf-körper)</p>		
	<p><b>Probe H</b> (400 nm MoS<sub>2</sub>, 1 J/cm<sup>2</sup>; T = 25 °)</p>	<p><b>Probe I</b> (200 nm MoS<sub>2</sub>, 1 J/cm<sup>2</sup>; T = 300 °C)</p>

### 3.3.2 Tribologisches System Stahl mit MoS<sub>2</sub>-Schicht gegen ta-C

Um den Einfluss des Reibpartners auf das Reib- und Verschleißverhalten von MoS<sub>2</sub> zu untersuchen, wurden Messungen mit einer ta-C beschichteten 100Cr6 Stahlkugel durchgeführt.

**Tabelle 3.15: Dokumentation der Prüfparameter für tribologisches System MoS<sub>2</sub>-Schicht gegen ta-C.**

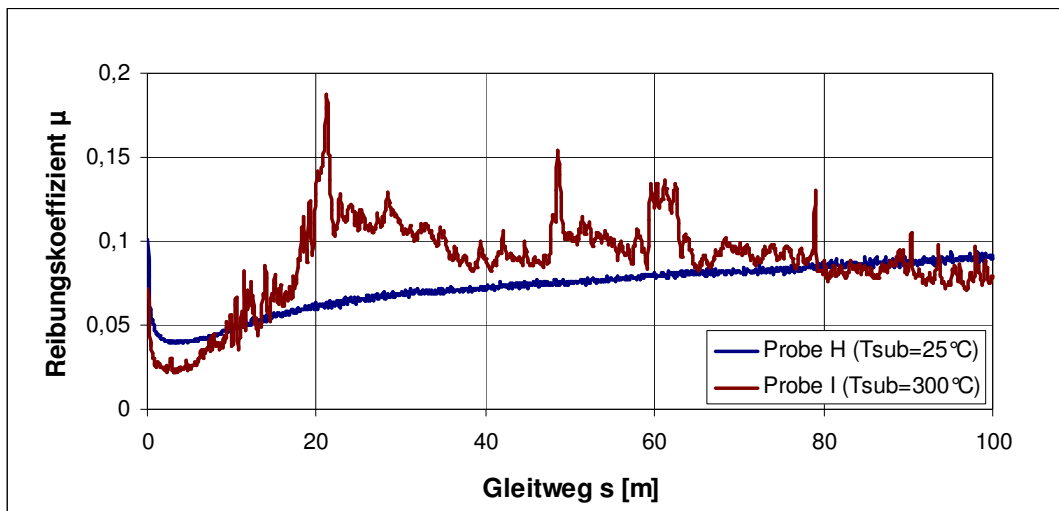
Umgebungsmedium: Luft	Prüfkörper	Reibpartner
Datenerfassungsrate: 1Hz	Substrat: Stahl 2990	Kugel: 100Cr6
Normallast: 1N	Schicht: MoS <sub>2</sub>	mit 1 µm ta-C beschichtet
Distanz: 100 m Probe H, Probe I	Schichtrauigkeit:	Kugelradius: 3mm
Gleitgeschwindigkeit: 0,1m/s	Probe H: Ra= 6,6 nm Probe I: Ra= 9,3 nm	
Temperatur: 22-26 °C		
Luftfeuchte: 32-43%		
Kreisbahnradius: 3 mm		



**Diagramm 3.16: Verrschleißrate des tribologischen Systems Stahl 2990 mit MoS<sub>2</sub> gegen ta-C für 100 m, Probe H (400 nm MoS<sub>2</sub>, 1 J/cm²; T=25°), Probe I (200 nm MoS<sub>2</sub>, 1 J/cm²; T=25°C).**

Die Verschleißrate von MoS<sub>2</sub> bei beiden Proben befindet sich im Grenzbereich zwischen mildem und starkem Verschleiß bei 10<sup>-6</sup> mm³/Nm. Generell ist durch eine Veränderung der Abscheideparameter kein Unterschied in Bezug auf die Verschleißrate von MoS<sub>2</sub> sowie der ta-C beschichteten Stahlkugel festzustellen. Läuft ein sehr harter Reibpartner wie ta-C gegen ein weiches Material (MoS<sub>2</sub>), wird immer das Material mit der geringeren Härte verstärkt abgetragen, was in Diagramm (3.16) deutlich wird. Die dominierenden Verschleißprozesse sollen nun im Folgenden mit gleichzeitiger Betrachtung des Reibungsverlaufes erklärt werden.

Auch in Diagramm (3.17) ist ein typisches Einlaufverhalten bei Probe I festzustellen. Auftretende Reibungszustände für Probe I und Probe H, die nach der Stribeckkurve (Abbildung 2.3) in einem Bereich für  $\mu$  von 0,01 und 0,3 auftreten, sind Grenzreibung und Mischreibung. Infolge von abrasiven Verschleiß bei Kontakt mit dem Kugelreibpartner kommt es auch hier zu einer schwachen, gleichmäßigen Riefenbildung innerhalb der Schmierstoffschicht über die gesamte Spurbreite mit teilweise vereinzelt Ausbrüchen von  $\text{MoS}_2$  (schwarze Markierung) in Tabelle (3.15). Ursache dafür sind vermutlich durch abrasiven und adhäsiven Verschleiß entstehende Löcher und Mulden die im Kontaktbereich der ta-C Schicht (rote Markierung) führen.



**Diagramm 3.17: Reibungsverlauf des tribologischen Systems Stahl 2990 mit  $\text{MoS}_2$  gegen ta-C beschichtete Stahlkugel für 100m, Probe H (400 nm  $\text{MoS}_2$ ,  $1\text{J}/\text{cm}^2$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ ); Probe I (200 nm  $\text{MoS}_2$ ,  $1\text{J}/\text{cm}^2$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ ).**

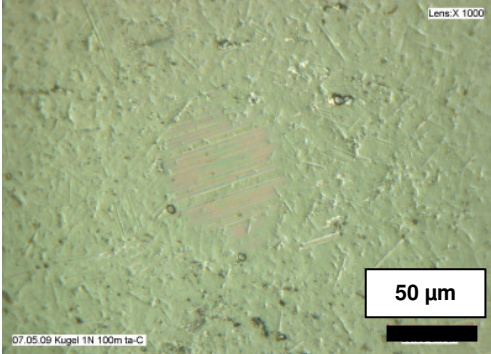

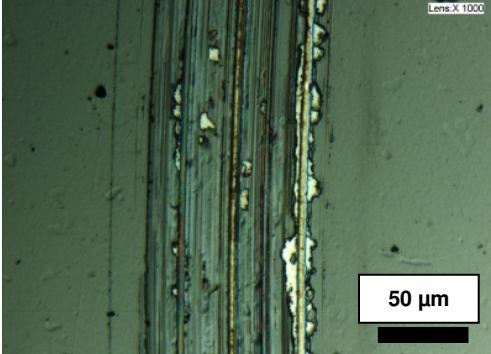
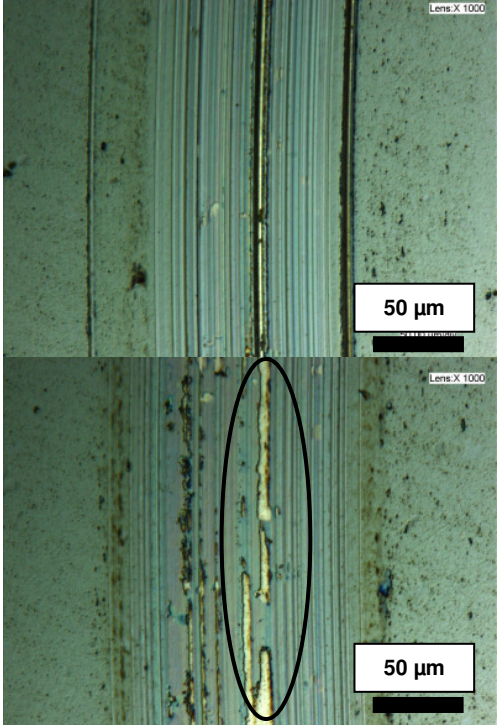
Ebenfalls durch abrasiven Verschleiß zeigt auch die Verschleißspur von Probe H eine deutlich stärkere Riefenbildung als Probe I auf. Die Verschleißspur von  $\text{MoS}_2$  signalisiert viele Löcher und Mulden sowie durchgängige Ausbrüche des Spurrandbereiches, welche sich vermutlich durch Oberflächenzerrüttung und fortschreitende Abrasion erklären lassen. Das amorphe  $\text{MoS}_2$  wird einfach herausgerissen. An der Kugel von Probe H in Tabelle (3.15) sind keine Anhaftungen feststellbar.

Anscheinend findet im Gegensatz zur Probe H keine bzw. nur eine sehr geringe Chemisorption unter Ausbildung von Adsorptions- und Reaktionsschichten im Bereich der Kugelkontaktfläche statt. Bei Betrachtung des Reibungskoeffizienten für Probe H in Diagramm (3.17) kann ein ansteigender Verlauf auf einen stark zunehmenden mechanischen Verschleiß anhand der oben beschriebenen Verschleißerscheinungen zurückgeführt werden. Die Kontaktfläche und der Abtragsbereich der Verschleißspur vergrößern sich bei weiterem Messvorgang, womit  $\mu$  zunimmt.



Zusammenfassend kann gesagt werden, dass beide  $\text{MoS}_2$  Schichten gegen ta-C an Luft (32- 43 % Luftfeuchte) eine ähnliche Beständigkeit bei annähernd gleichen Reibungskoeffizienten sowie fast identischer Verschleißrate von  $\text{MoS}_2$  und ta-C bei Tribometermessungen nach 100 m zeigen. Die Mikrostruktur von  $\text{MoS}_2$  hat bei diesem tribologischen System keine Bedeutung.

**Tabelle 3.15: Kugeln & Verschleißspuren für tribol. System Stahl mit  $\text{MoS}_2$ -Schicht gegen ta-C.**

<p>Kugel (Reib-partner)</p>		
<p>Verschleiß-spur (Prüf-körper)</p>		
	<p><b>Probe H</b> (400 nm <math>\text{MoS}_2</math>, 1 J/cm<sup>2</sup>; T = 25 °)</p>	<p><b>Probe I</b> (200 nm <math>\text{MoS}_2</math>, 1 J/cm<sup>2</sup>; T = 300 °C)</p>

### 3.3.3 Vergleich beider tribologischen Systeme

Bei Vergleich der in Kapitel (3.3.1) und Kapitel (3.3.2) vorgestellten tribologischen Systeme können folgende Aussagen bei Betrachtung von gleichen Proben festgestellt werden.

- Reduzierung der Verschleißrate von  $\text{MoS}_2$  sowie der Verschleißrate des Kugelreibpartners sowie
- eine Verringerung des Reibungskoeffizienten bei
  1. Probe H ( $T_{\text{sub}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) von  $\mu = 0,25 - 0,5$  (gegen Stahl) auf einen Wert von kleiner  $\mu = 0,1$
  2. Probe I ( $T_{\text{sub}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) von  $\mu = 0,22$  (gegen Stahl) auf einen Wert von kleiner  $0,1$  (gegen ta-C)

durch Beschichtung des Kugelreibpartners mit einer harten,  $1 \mu\text{m}$  dicken ta-C Schicht.

Ursache dafür sind geringere abrasiv und adhäsiv wirkende Verschleißmechanismen, die durch einen niedrigeren Verschleiß der harten ta-C Schicht erklärt werden könnten. Des Weiteren kommt es vermutlich nur zu einer geringen (Probe I) bzw. zu keiner (Probe H) Ausbildung einer Adsorptions- und Reaktionsschicht durch Chemisorption auf der chemisch inerten ta-C Schicht, das wahrscheinlich die Abwesenheit von  $\text{MoS}_2$  Anhaftungen im Gegensatz zur 100Cr6 Stahlkugel auf der ta-C beschichteten Kugel erklärt. Die Beständigkeit der  $\text{MoS}_2$  Schmierschicht an Luft konnte dadurch bei beiden Proben (H) und (I) verbessert werden.

#### Verbesserung der tribologischen Eigenschaften:

- Nainaparampil [74] konnte durch gleichzeitiges Sputtern von Al zum PLD Prozess eine Verbesserung der Verschleißbeständigkeit, aber nicht der Härte von  $\text{MoS}_2$  bei 25% Luftfeuchte erzielen.
- Durch Multilayerabscheidung von  $65\text{nm}$  dünnen  $\text{MoS}_2$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  Einzelschichten bei  $T = 100^\circ\text{C}$  mit einer Gesamtschichtdicke von  $1,1 \mu\text{m}$  konnte Hu [75] die Beständigkeit um den Faktor 4 bei 40% Luftfeuchte verbessern.
- Verbesserung der chemischen Resistenz von  $\text{MoS}_2$  in feuchter Umgebung durch die Erzeugung von basal orientierten  $\text{MoS}_2$  Schichten mittels ionengestützter Schichtabscheidung (IBAD). [13]

### 3.4 Tribologische Untersuchungen an ta-C

Tetraedisch amorphe Kohlenstoffschichten haben außergewöhnliche Reibungs- und Verschleißcharakteristiken, welche sie sehr interessant für viele tribologische Anwendungen erscheinen lassen. Durch die Kopplung von sehr geringem Verschleiß und hoher Kratzfestigkeit ist es ein sehr attraktives Material von der ingenieurwissenschaftlichen Betrachtungsweise. In diesem Kapitel sollen die tribologischen Eigenschaften von ta-C Schichten in Abhängigkeit von dem Kugelreibpartner, der Normallast sowie der in ta-C eingebrachten Oberflächenstruktur analysiert werden.

#### Vorbehandlung

Alle zum Einsatz kommenden ta-C beschichteten und strukturierten sowie modifizierten Proben wurden vor dem Versuch mit Ethanol gereinigt. Die verwendeten Kugeln wurden vor dem Versuch optisch mit dem Mikroskop auf Störungen und Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche überprüft und ebenfalls mit Ethanol behandelt.

#### 3.4.1 Vergleich der tribologischen Systeme ta-C gegen ta-C mit ta-C gegen Wolframcarbid (WC)

Wie bei Molybdändisulfid ist es auch bei ta-C entscheidend, welches Material als Reibpartner für den Reibungs- und Verschleißtest verwendet wird. In nachfolgenden Reibungs- und Verschleißuntersuchungen wird für die erste Messung eine WC-Hartmetallkugel bzw. für die zweite Messung eine ta-C beschichtete 100Cr6 Stahlkugel gegen ta-C getestet. In Tabelle sind die Prüfparameter für den Tribometertest angegeben.

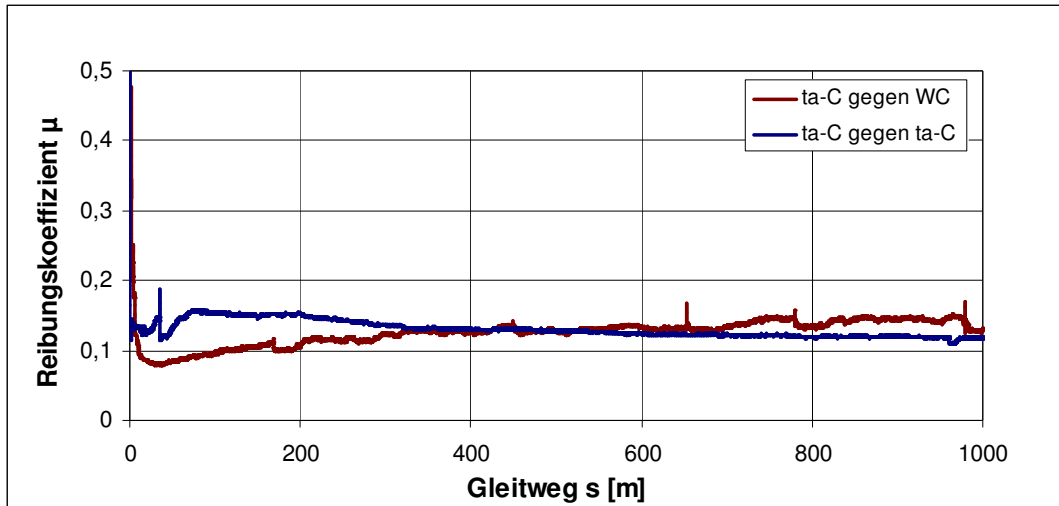
**Tabelle 3.16: Dokumentation der Prüfparameter für tribologische Systeme ta-C gegen ta-C sowie ta-C gegen Wolframcarbid.**

Umgebungsmedium: Luft Datenerfassungsrate: 1 Hz Normallast: 10 N Distanz: 1000 m	Prüfkörper	Reibpartner
Gleitgeschwindigkeit: 0,1 m/s Temperatur: 21 - 22 °C Luftfeuchte: 29 - 30 % Kreishalbradius: 2 mm (Messung 1) 3 mm (Messung 2)	Substrat: Stahl 2990  Schicht: ta-C Schichtdicke: 2 µm Schichtrauigkeit: 46 nm	Kugel: WC-Hartmetall (Messung 1)  100Cr6 Stahl mit 1 µm ta-C beschichtet (Messung 2 )  Kugelradius: 3 mm

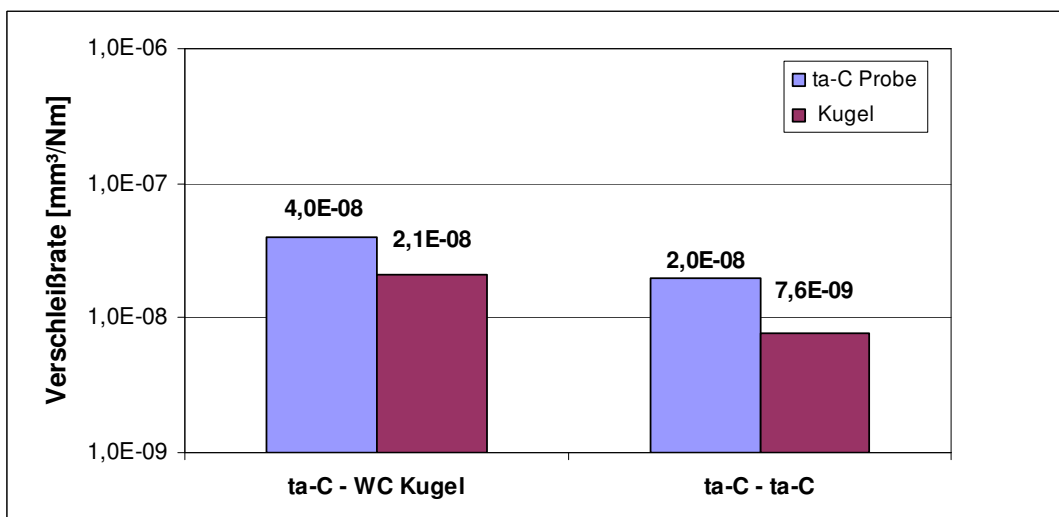
In Diagramm (3.18) ergibt sich nach einem Gleitweg von 1000 m für beide Paarungen ein ähnlicher Wert für den Reibungskoeffizient  $\mu$  von 0,13 für ta-C gegen WC (Messung 1) und 0,12 für ta-C gegen ta-C (Messung 2). Jedoch resultieren durch verschiedene Reibungs- und Verschleißcharakteristiken Unterschiede im Verlauf des Reibungskoeffizienten. Anhand der blauen Kurve in Diagramm (3.18) erfolgt vermutlich nach stärkerem mechanischem



Verschleiß des ta-C Materials in der Einlaufphase, wodurch wahrscheinlich  $\mu$  ansteigt, eine Minderung des Reibungskoeffizienten durch den Übergang der Haftreibung in die Gleitreibung. Im Gegensatz dazu kann anhand der roten Kurve ein gleichmäßiger Verschleiß des Festkörpermateriale ta-C und WC-Hartmetall bei bestehender Haftreibung über den gesamten Messbereich erwartet werden.



**Diagramm 3.18: Reibungsverlauf des tribologischen Systems ta-C (Messung 2) gegen ta-C sowie des tribologischen Systems ta-C gegen WC nach 1000 m.**



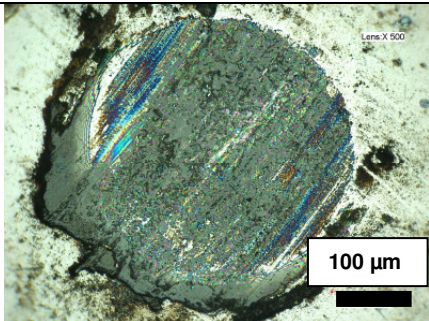
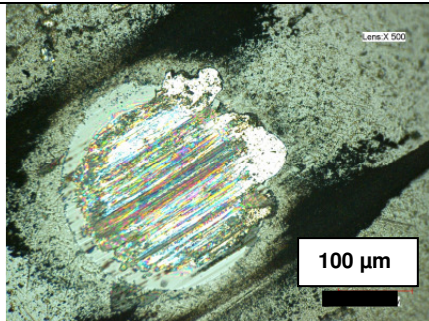
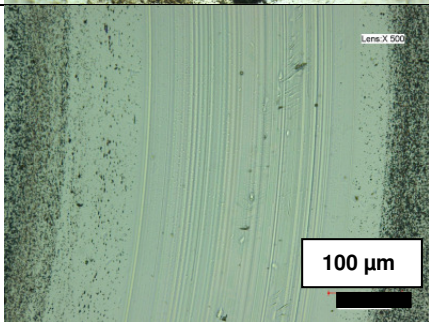
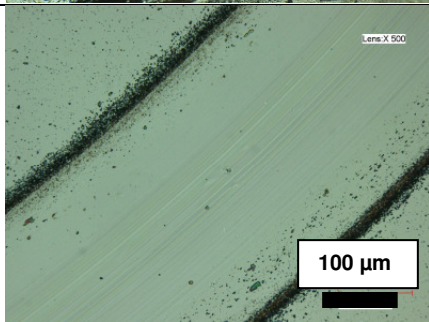
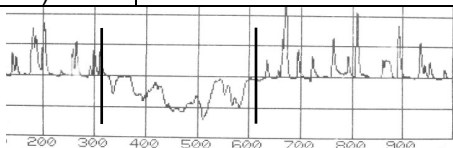
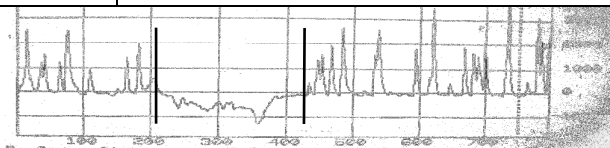
**Diagramm 3.19: Verschleißrate des tribologischen Systems ta-C gegen ta-C sowie des tribologischen Systems ta-C gegen WC nach 1000 m.**

Generell ist der Verschleiß der ta-C Schichten sowie der Reibpartner als sehr mild einzustufen und liegt bedeutend unterhalb der Verschleißrate (siehe Diagramm 2.5.), welche durch Festkörperreibung verursacht wird. Die Materialhärte der Kugelreibpartner hat dabei einen bedeutenden Einfluss auf den Verschleiß der getesteten tribologischen Systeme. Nach Diagramm (3.19) kann die Verschleißrate um die Hälfte der ta-C- Schicht des Prüfkörpers und sogar um 2/3 des Kugelreibpartners durch eine Beschichtung der Kugel mit  $1\ \mu\text{m}$  ta-C

reduziert werden. Ursache dafür sind vermutlich stärker wirkende abrasive Mechanismen bei ta-C gegen WC aufgrund der geringeren Härte der WC-Kugel (18 GPa). Diese führen zu einem größeren Abtrag in der Tiefe mit starker Riefenbildung sowie zu einem größeren Verschleißspurdurchmesser der ta-C beschichteten Probe. (siehe Spurprofil in Tabelle 3.17). Durch die hohe Materialhärte der ta-C beschichteten Kugel (60-65 GPa) findet nur ein sehr geringer Abtrag in der Tiefe von ca. 100 nm der getesteten ta-C Probe statt.

Weiterhin begünstigen wahrscheinlich bei ta-C gegen ta-C, die durch Abrasion abgetragenen Partikel in Kombination mit dem umgebenden Medium Luft die Schmiereigenschaften und führen damit zu einer Minderung des Materialverschleißes. In Abhängigkeit von der Luftfeuchte bildet sich ein dünner Wasserfilm auf der ta-C Oberfläche, der ähnlich wie bei der Schmierung mit Graphit notwendig ist, um die Schmierwirksamkeit von ta-C aufrecht zu erhalten. Unter Vakuumbedingungen, d.h. ohne die Gegenwart von Wassermolekülen, konnte Andersson [79] für ta-C Schichten einen Anstieg des Reibungskoeffizienten auf 0,65 feststellen. Jedoch bei der Präsenz von Wassermolekülen konnte ein Wert für  $\mu$  von 0,07 aufgenommen werden. Dieser Effekt ist auch für weitere Betrachtungen in den nachfolgenden Kapiteln zu berücksichtigen.

**Tabelle 3.17: Kugeln & Verschleißspuren und Spurprofil für tribol. Systeme ta-C gegen WC-Hartmetall sowie ta-C gegen ta-C Stahl.**

Kugel (Reib-partner)		
Verschleiß-spur (oben) (Prüfkörper)		
Spurprofil im Quer-schnitt (unten)		
	<b>ta-C gegen Wolframcarbid (WC)</b>	<b>ta-C gegen ta-C</b>

### Zusammenfassend kann gesagt werden:

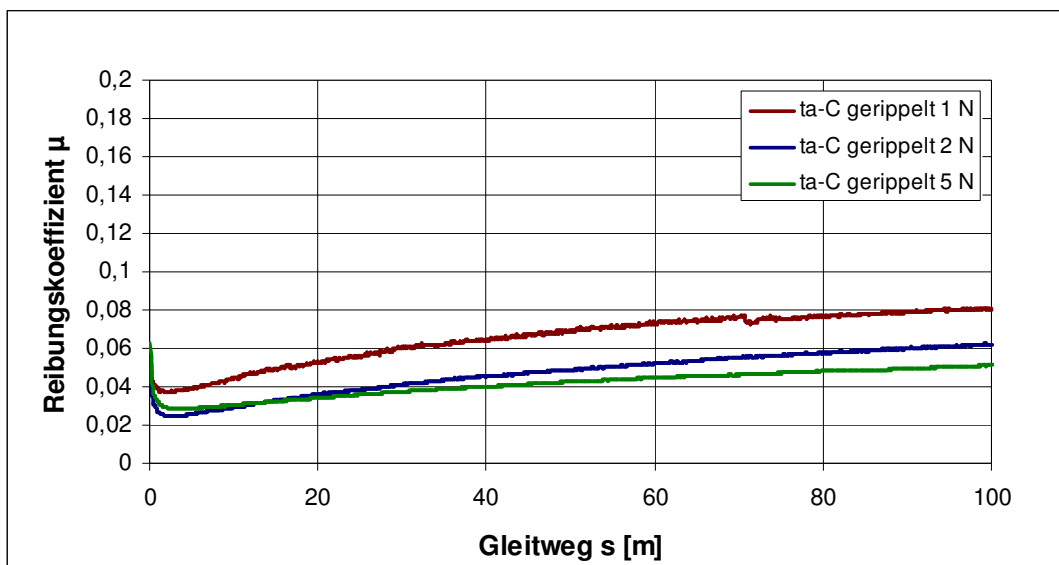
Eine ta-C beschichtete Stahlkugel mit einer größeren Materialhärte (ca. Faktor 3) kann die Verschleißrate der getesteten ta-C Schicht des Prüfkörpers um die Hälfte auf  $2 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  sowie die Verschleißrate der verwendeten Kugel um  $2/3$  auf  $7,6 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  bei einer Normallast von 10 N und einem Gleitweg von 1000 m reduzieren.

### 3.4.2 Tribologisches System nanostrukturiertes ta-C gegen ta-C

Um den Einfluss einer Nanostruktur auf das Reibungsverhalten von ta-C Schichten zu untersuchen, wurden die in Kapitel (1.2.4) beschriebenen Ripple in ta-C Schichten erzeugt. Diese werden in Abhängigkeit von der Normallast auf ihre Reibungseigenschaften sowie ihre Beständigkeit untersucht. Als Reibpartner wird ebenfalls eine mit 1  $\mu\text{m}$  ta-C beschichtete 100Cr6 Stahlkugel verwendet. Tabelle (3.18) zeigt eine Übersicht der Prüfparameter sowie die für ta-C entscheidenden Umgebungsbedingungen.

**Tabelle 3.18: Dokumentation der Prüfparameter ta-C gegen ta-C gerippt.**

Umgebungsmedium: Luft Datenerfassungsrate: 1 Hz Normalkraft : 1 N, 2 N, 5 N, Distanz: 100 m, 1000 m	Prüfkörper Substrat Stahl X32 Schicht ta-C, gerippt Schichtdicke ta-C: 1,5 $\mu\text{m}$	Reibpartner Kugel: Stahl 100Cr6 mit 1 $\mu\text{m}$ ta-C beschichtet Kugelradius: 3 mm
Gleitgeschwindigkeit: 0,1m/s Temperatur: 21-25 $^{\circ}\text{C}$ Luftfeuchte: 40 % (1 N), 58 % (2 N); 56 % (5 N); 50 % (5 N-1000 m), Kreisbahnradius: 2 mm (1 N); 2,5 mm (2 N); 3 mm (5 N); 4 mm (5 N-1000 m)		

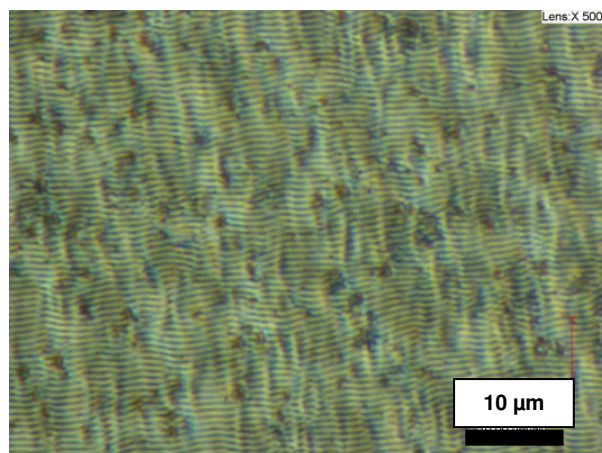


**Diagramm 3.20: Reibungsverläufe des tribologischen Systems nanostrukturiertes ta-C gegen ta-C bei verschiedenen Normallasten nach 100 m.**

Wie in Diagramm (3.20) zu erkennen ist, steigt der Reibungskoeffizient für alle Normallasten nach einem Gleitweg von 100 m nur geringfügig um ca. 0,04 an. Durch die nanostrukturierte ta-C Oberfläche ist die sogenannte reale Kontaktfläche zwischen Probe und Reibpartner kleiner als im eingefahrenen Zustand.

Der Verschleiß dieser Nanostrukturen zeigt sich durch den Anstieg des Reibkoeffizienten. Interessant ist die Tatsache, dass der Reibungskoeffizient nach 100 m mit zunehmender Normallast abnimmt. Normalerweise müssten der Reibungskoeffizient sowie der durch den Anstieg beschriebene Verschleiß mit zunehmender Last ansteigen. Eine nachfolgende Erklärung soll die Ursachen für das Phänomen veranschaulichen.

Wie schon in Kapitel 3.4.1. erwähnt, ist der Reibungskoeffizient von ta-C stark von dem prozentualen Wert der Luftfeuchte abhängig. Nach den in Tabelle (3.18) dokumentierten Angaben ist demzufolge für 1 N ein etwas größerer Wert für den Reibungskoeffizienten zu erwarten als für 2 N bzw. 5 N. Keine Unterschiede für den Reibungskoeffizienten werden aufgrund der fast identischen Angaben von 56 % bzw. 58% für die Luftfeuchte vermutet, das sich durch die Tribometermessung im Startbereich bestätigt. Die voneinander bestehenden Abweichungen im späteren Verlauf sind dadurch aber nicht erklärbar. Ein weiterer Ansatzpunkt ist die optische Prüfung der Ripple nach dem Versuch. Als Referenz für einen Vergleich des Vorher- und Nachher- Zustandes der Ripple dient die Abbildung (3.16).



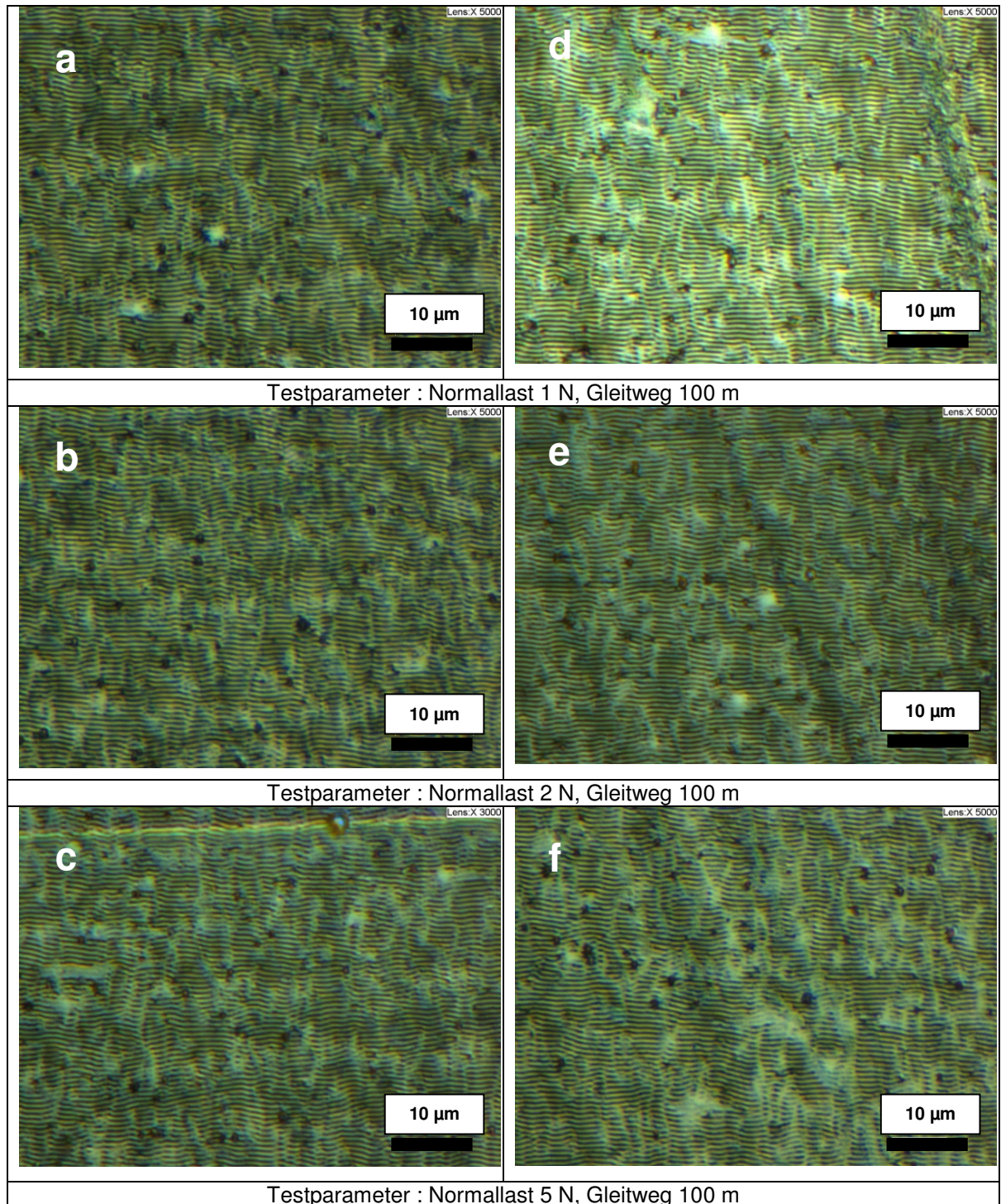
**Abbildung 3.16: gerippte ta-C Schicht vor Tribometertest.**

Die schwarzen Störungen innerhalb der Ripplestruktur sind während der Schichtabscheidung in die ta-C Schicht eingebaute Partikulate. In Tabelle (3.19) ist in den Abbildungen a und b eine gute Beständigkeit der Ripple bei den Normallasten 1 N und 2 N festzustellen. Die Strukturen sind noch gut erkennbar ohne lokale Unterbrechungen bzw. Ausplatzungen einzelner Strukturabschnitte. Lediglich vereinzelte Bereiche mit hellerer Färbung scheinen durch den Tribometertest etwas abgetragen zu sein. Dagegen sind bei 5 N Normallast (Tabelle 3.19, Abbildung c.) schon Ripple-Ausbrüche von einigen Mikrometern innerhalb der Verschleißspur auszumachen. Diese sind vermutlich durch abrasiven Verschleiß verursacht worden.

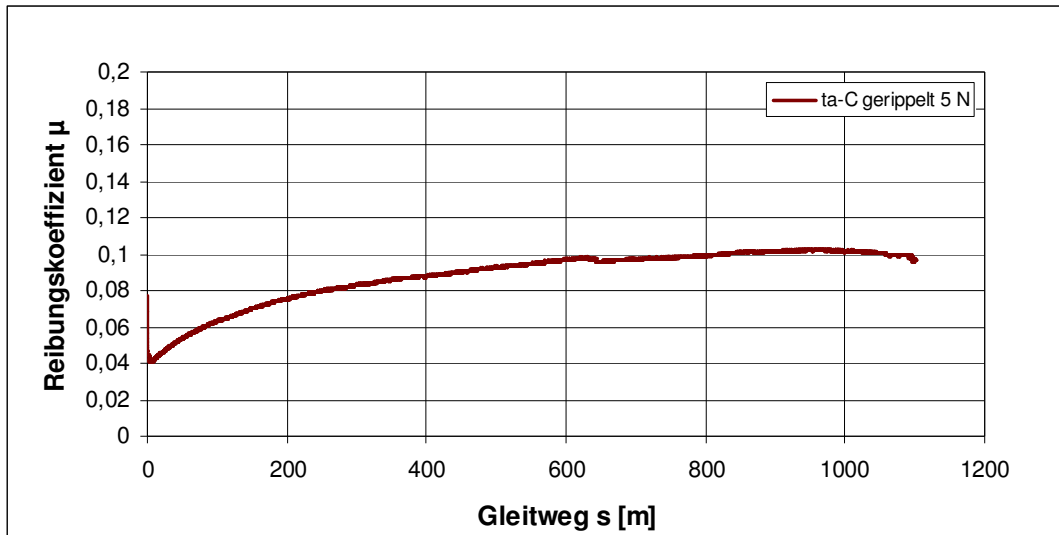


Durch einen Vergleich der Ripple-Schädigung in Abhängigkeit von der Überfahrtsrichtung bei konstanter Normallast ist eine viel geringere Beständigkeit der Ripple bei senkrechter Überfahrt in Tabelle (3.19-d-f) festzustellen.

**Tabelle 3.19: Aufnahmen der Ripple bei paralleler Überfahrt (a-c) und senkrechter Überfahrt (d-f) der Ripplestruktur nach einem Gleitweg von 100 m.**

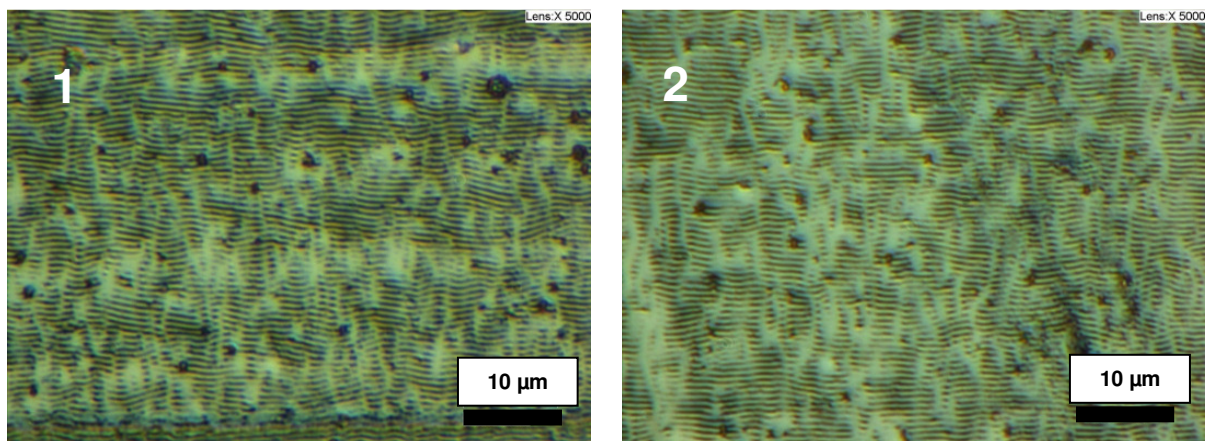


Ursache dafür sind neben den auftretenden Reibkräften zusätzliche Scherkräfte bei senkrechter Überfahrt, welche zu einer deutlich stärkeren Schädigung der Nanostruktur führen. Die reale Auflagefläche wird also bei größeren Normallasten sowie bei senkrechter Überfahrt der Ripplestruktur zunehmend vergrößert.



**Diagramm 3.21: Reibungsverlauf des tribologischen Systems nanostrukturiertes ta-C gegen ta-C bei 5 N nach 1100 m.**

In Diagramm (3.21) kann auch noch nach einem Gleitweg von 1100 m eine Minderung des Reibungskoeffizienten durch eine in ta-C eingebrachte Nanostruktur festgestellt werden. Trotz einer Normallast von 5 N sind noch eindeutig Ripple innerhalb der Verschleißspur zu erkennen. Jedoch weist die Ripple-Struktur in Abbildung (3.17) durch starke Reibkräfte schwere Schädigungen auf. An vielen Stellen sind die Ripple komplett abgetragen bzw. stark in ihrer vollkommenen Erscheinung dezimiert. Dabei werden die Ripple ähnlich wie bei kürzeren Gleitwegen stärker in senkrechter als bei paralleler Überfahrt der Ripplestruktur geschädigt.



**Abbildung 3.17: Aufnahmen der Ripple bei paralleler Überfahrt (1) und senkrechter Überfahrt (2) der Ripplestruktur nach einem Gleitweg von 100 m.**

Zusammenfassend kann für die Beständigkeit der Ripple festgehalten werden:

Durch den erhöhten Abtrag der Ripple-Struktur infolge einer größeren Andruckkraft kann vermutlich der auf der Probe vorhandene Wasserfilm in Kombination mit dem abgetragenen ta-C Material eine bessere Schmierung über einen größeren Wirkungsquerschnitt entfalten. Sind die Ripple nur gering geschädigt, kommt vermutlich der positive Einfluss des auf ta-C befindlichen Wasserfilms nicht ganz zum Tragen und der Reibungskoeffizient vergrößert mit abnehmender Andruckkraft. Unterschiede in der Einlaufphase zwischen 1 N gegenüber 2 N und 5 N ergeben sich durch den prozentualen Anteil der Luftfeuchte. 5 N Normallast und längere Gleitwege sind ungünstige Prüfparameter und führen zu einer Zerstörung der Ripple-Struktur.

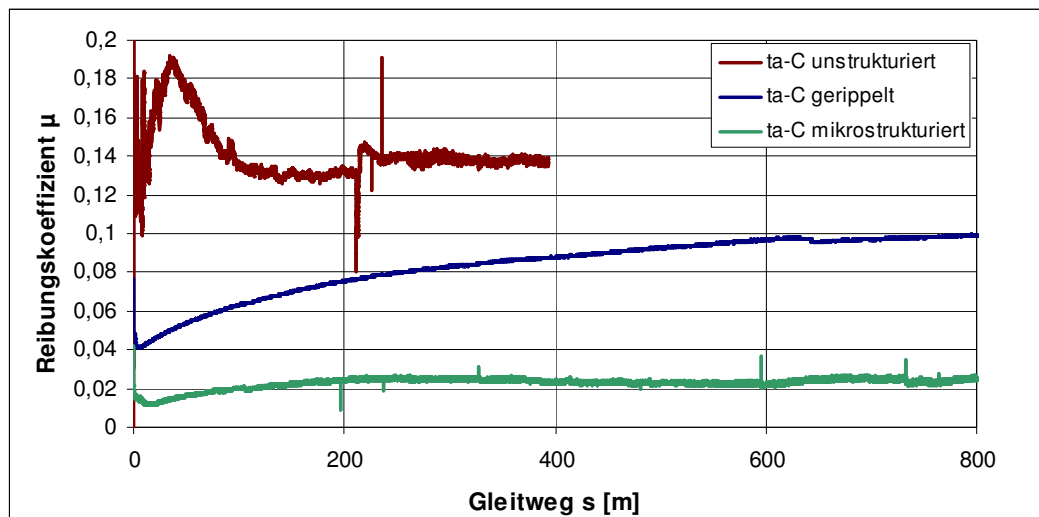


### 3.4.3 Tribologisches System mikrostrukturiertes ta-C gegen ta-C

Um den Einfluss einer Mikrostruktur auf das tribologische System von ta-C Schichten zu untersuchen, wurden die in Kapitel (1.2.3) beschriebenen Gitterstrukturen in ta-C eingebracht. Die Gitterstruktur, welche gegen eine ta-C beschichtete Stahlkugel getestet wurde, wird optisch auf ihre Beständigkeit hin analysiert. Ein Vergleich mit anderen tribologischen Systemen soll die positiven Auswirkungen der Struktur auf den Reibungskoeffizienten deutlich machen.

**Tabelle 3.20: Dokumentation der Prüfparameter für tribologisches System mikrostrukturiertes ta-C gegen ta-C.**

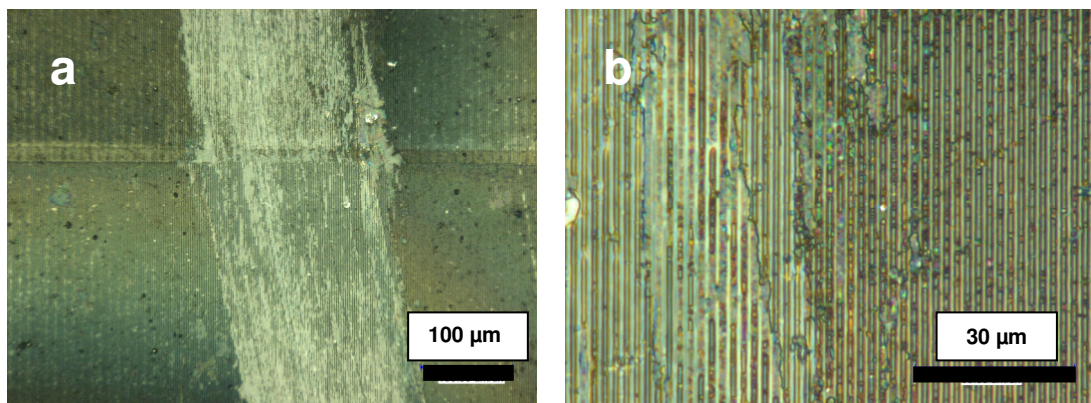
Umgebungsmedium: Luft Datenerfassungsrate: 1 Hz Normalkraft : 5 N Distanz: 800 m	Prüfkörper  Substrat: Stahl K110  Schicht: ta-C mikro- strukturiert  Schichtdicke ta-C: 2 $\mu\text{m}$	Reibpartner  Kugel: Stahl 100Cr6  mit 1 $\mu\text{m}$ ta-C beschichtet Kugelradius: 3mm
Gleitgeschwindigkeit: 0,1m/s Temperatur: 21-23 °C Luftfeuchte: 34 % unstrukturiert 50 % geripelt 38 % strukturiert Kreisbahnradius: 2 mm (Messung 1) 4 mm (Messung 2) 3,4 mm (Messung 3)		



**Diagramm 3.22: Reibungsverläufe des tribologischen Systems ta-C gegen ta-C (Messung 1), des tribologisches System geripelter ta-C gegen ta-C (Messung 2) sowie des tribologischen Systems mikrostrukturiertes ta-C gegen ta-C (Messung 3) bei 5 N Normallast nach 1000 m.**

In Diagramm (3.22) verläuft der Reibungskoeffizient für die mikrostrukturierten Proben zwischen den Werten 0,02 bis 0,03 nach ca. 200 m relativ konstant. Der Anstieg im ersten Bereich bis 200 m wird vermutlich durch den verstärkten Verschleiß der Mikrostruktur (Abbildung 3.18) in der Einlaufphase verursacht, wodurch sich wie bei den Ripple die

Kontaktfläche zwischen Reibpartner und Probe vergrößert. Innerhalb der Gitterstruktur in Abbildung (3.18b) können Materialablagerungen von dem Kugelreibpartner festgestellt werden. Trotz einer hohen Normallast von 5 N wird die Mikrostruktur nur gering geschädigt. Die Stege sind nach 800 m immer noch sehr gut ausgebildet, was für eine hohe Beständigkeit der in ta-C eingebrachten Struktur spricht. Gegenüber einer unstrukturierten ta-C Probe (grüne Kurve) kann vor allem der Materialverschleiß auch zu Belastungsbeginn erheblich gesenkt werden. Weiterhin ist der Reibungskoeffizient auch nach 400 m Gleitweg um 0,12 bedeutend geringer.



**Abbildung 3.18: Verschleißspur der mikrostrukturierten ta-C Schicht (a) und Ablagerungen innerhalb der Mikrostruktur (b).**

Im Vergleich zu dem tribologischen System ta-C gerippt gegen ta-C kann trotz geringer Luftfeuchtigkeit ein um 0,08 geringerer Reibungskoeffizient nach 800 m erreicht werden. Wahrscheinlich ist die Ursache dafür in dem geometrischen Strukturaufbau der Nano- und Mikrostrukturen in ta-C bzw. durch das Herstellungsverfahren dieser Strukturen begründet (siehe Kapitel 1.2.3 und Kapitel 1.2.4). Die Beständigkeit der Strukturen ist ein weiterer wesentlicher Faktor für den industriellen Einsatz. Nach ausführlichen Betrachtungen der Ripple in Kapitel (3.4.2) konnte bei 5 N Normallast eine starke Schädigung der Ripplestruktur festgestellt werden.

Demzufolge ergibt sich für Langzeittests bei größeren Normallasten von 5 N in Bezug auf den Reibungskoeffizienten sowie die Beständigkeit ein eindeutiger Vorteil für in ta-C eingebrachte Mikrostrukturen gegenüber den in ta-C erzeugten Ripple.

### 3.4.4 Tribologisches System modifiziertes ta-C gegen ta-C

Verbesserte Reibungseigenschaften von ta-C kann man außer einer in ta-C eingebrachten Struktur auch durch eine Modifikation der ta-C Oberfläche erreichen (siehe Kapitel 1.2.2). Ziel dieser Modifikation ist die Umwandlung der  $sp^3$  Bindungsanteile von ta-C zu  $sp^2$  (Graphit) in einem schmalen Oberflächenbereich, welcher durch die Eindringtiefe der Laserstrahlung in ta-C bestimmt wird. Die in Tabelle (3.21) angegebenen Prüfparameter wurden für die tribologischen Untersuchungen der modifizierten ta-C Schichten genutzt.

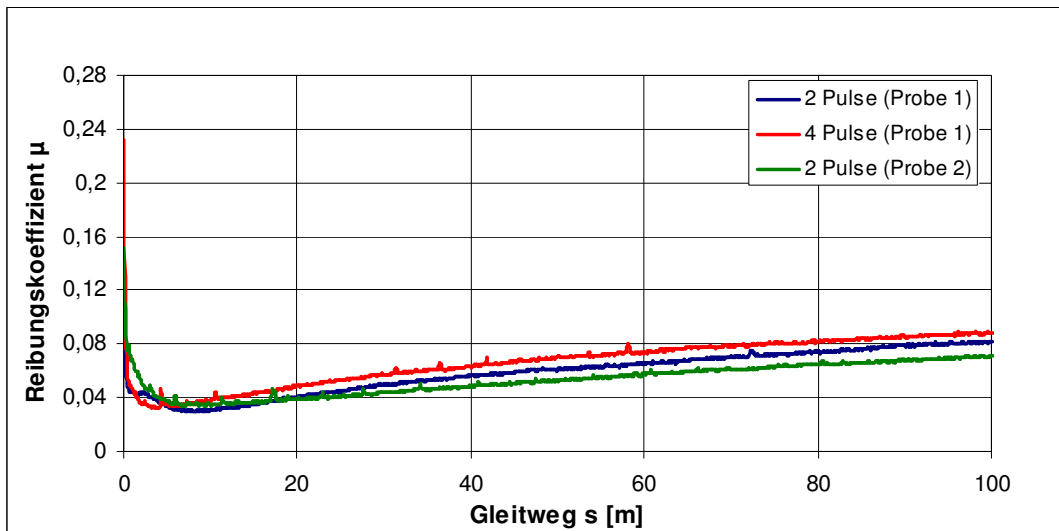
**Tabelle 3.21: Dokumentation der Prüfparameter für die Modifizierung von ta-C.**

Umgebungsmedium: Luft Datenerfassungsrate: 1 Hz Normalkraft : 1N, 2 N, 3 N, 5N Distanz: 100 m,  Gleitgeschwindigkeit: 0,1 m/s Temperatur: 20-22 °C Luftfeuchte: Probe 1 61-66 % (2 Pulse) 42-48 % (4 Pulse) Probe 2 40-60 % (2 Pulse) Kreisbahnradius: 2 mm (1N) 2,5 mm (2 N) 3 mm (3 N) 3,5 mm (5 N)	Prüfkörper  Substrat: Stahl X32  Schicht: ta-C Probe 1 mit 2 & 4 Pulsen modifiziert ( $H= 0,22 \text{ J/cm}^2$ ) Probe 2 mit 2 Pulsen modifiziert ( $H= 0,33 \text{ J/cm}^2$ )  Schichtdicke ta-C: 1,6 $\mu\text{m}$ Probe 1 1,1 $\mu\text{m}$ Probe 2	Reibpartner  Kugel: Stahl 100Cr6  mit 1 $\mu\text{m}$ ta-C beschichtet  Kugelradius: 3 mm
---	--	---

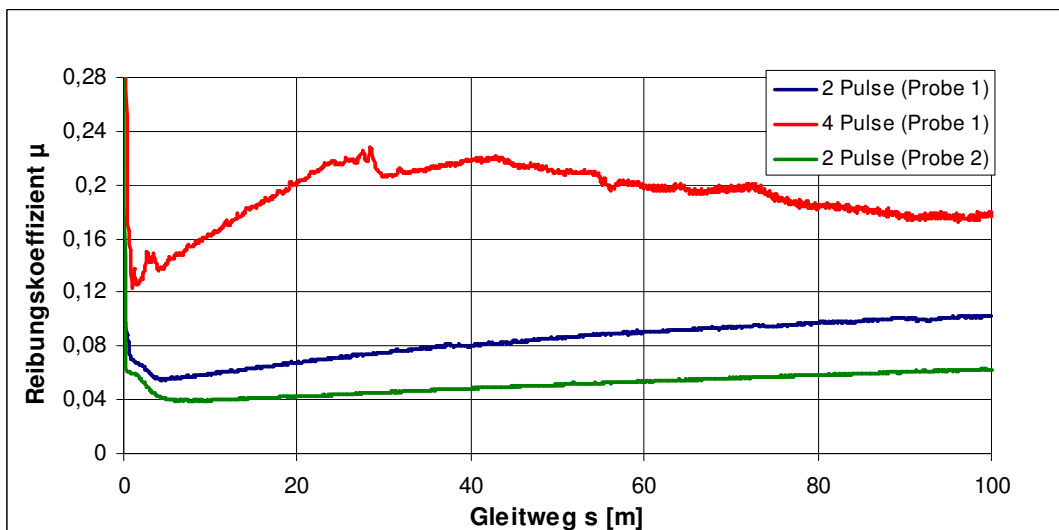
Beide Proben wurden unter Variation der Normallast zwischen 1 N und 5 N bei einem Gleitweg von 100 m getestet. Der Einfluss der Modifizierungsparameter Fluenz und Pulszahl soll in diesem Kapitel bei einer Normallast von 1 N und 3 N erläutert werden. Diesbezüglich wird auch der Verschleiß von ta-C im Zusammenhang betrachtet und einer nicht modifizierten ta-C Referenzprobe gegenübergestellt.

#### Reibungskoeffizient

Bei einer Normallast von 1 N (siehe Diagramm 3.23) kann für Probe 1 und für Probe 2 unabhängig von der Fluenz und Pulszahl allgemein eine deutliche Minderung des Reibungskoeffizienten auf Werte von 0,06 bis 0,08 gegenüber nicht modifizierten ta-C Schichten ( $\mu=0,12-0,15$ ) erreicht werden. Die Graphitisierung der ta-C Schichtoberfläche war vermutlich erfolgreich. Allerdings ist der Schmiereffekt nur von kürzerer Dauer, wobei sich der Wert des Reibungskoeffizienten nach 100 m verdoppelt hat. Anscheinend wird das schmierwirksamere Graphit mit zunehmendem Gleitweg abgetragen und aus der Reibspur entfernt. Differenzen zwischen den Messverläufen sind wahrscheinlich auf die Umgebungsbedingungen zurückzuführen, denn die Einlaufphase bzw. der Anstieg des Reibungskoeffizienten weichen bei alle 3 Messungen nicht voneinander ab.

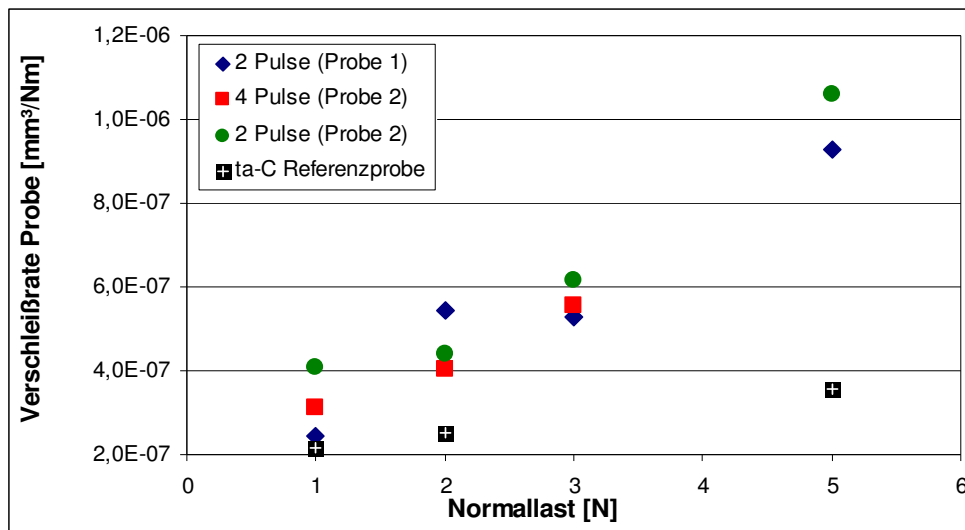


**Diagramm 3.23: Reibungsverlauf des tribologischen Systems modifiziertes ta-C gegen ta-C in Abhängigkeit von der Fluenz und Pulszahl bei 1 N Normallast.**

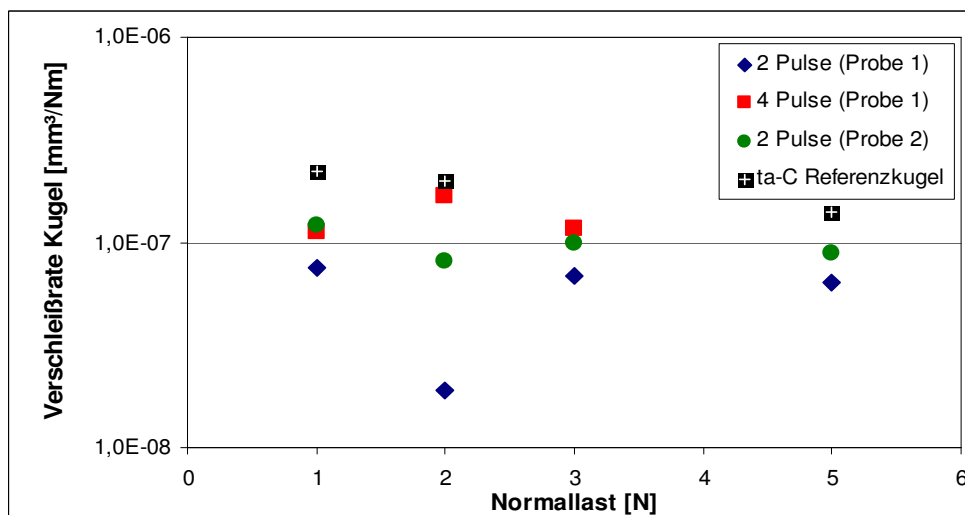


**Diagramm 3.24: Reibungsverlauf des tribologischen Systems modifiziertes ta-C gegen ta-C in Abhängigkeit von der Fluenz und Pulszahl bei 3 N Normallast.**

Wie in Diagramm (3.24) zu erkennen ist, erreicht der Reibungskoeffizient unter einer Normallast von 3 N bei den Modifizierungsparametern  $0,22 \text{ J/cm}^2$  und 4 Pulsen sehr schnell den Normalwert von ta-C bzw. übersteigt teilweise diesen in der Einlaufphase. Bei gleicher Pulszahl und variiert Fluenz ergibt sich eine Reibwertdifferenz von 0,04 für Probe 1 und Probe 2. Durch die Wahl einer größeren Fluenz von  $0,33 \text{ J/cm}^2$  für die Modifikation der Probe 2, bilden sich vermutlich mehr graphitische Bereiche mit  $\text{sp}^2$ -Bindungen aus, welche zu einer besseren Schmierwirkung und nur zu einer langsamen Erhöhung von  $\mu$  der modifizierten Schicht an den Normalwert des Reibungskoeffizienten von ta-C führen. Eine Verdopplung der Laserpulse bei einer Fluenz von  $0,22 \text{ J/cm}^2$  bringt keine Verbesserung mit sich. In nachfolgenden Betrachtungen soll die Verschleißrate der modifizierten ta-C Schichten in Abhängigkeit von der Normallast begutachtet werden.



**Diagramm 3.25: Verschleißrate der Probe des tribologischen Systems modifiziertes ta-C gegen ta-C in Abhängigkeit von der Normallast nach 100 m (Anzahl Pulse, Fluenz).**



**Diagramm 3.26: Verschleißrate der Kugel des tribologischen Systems modifiziertes ta-C gegen ta-C in Abhängigkeit von der Normallast nach 100 m. (Anzahl Pulse, Fluenz )**

Die Verschleißrate der modifizierten ta-C Proben im Diagramm (3.25) liegt generell unabhängig von der Normallast über dem Wert der ta-C Referenzprobe und nimmt mit zunehmender Normallast bedeutend stärker zu, als es bei der Referenzprobe der Fall ist. Bei gleicher Fluenz von  $0,22 \text{ J/cm}^2$  und doppelter Pulszahl kann bei Probe 1 eine minimal größere Verschleißrate festgestellt werden. Im Gegensatz dazu ergibt sich bei 2 Pulsen und einer Fluenz von  $0,33 \text{ J/cm}^2$  eine höhere Verschleißrate der ta-C beschichteten Probe.

Betrachtet man dagegen die Verschleißrate der zugehörigen Reibpartner in Diagramm (3.26), so ist mit zunehmendem Abtrag der modifizierten ta-C Proben bei größeren Lastraten eine Reduzierung der Verschleißrate der ta-C beschichteten Kugeln festzustellen. Diese Verschleißraten befinden sich ebenfalls unter dem Wert der Referenzkugel. Die geringste Verschleißrate ergibt sich für eine Fluenz von  $0,22 \text{ J/cm}^2$  und 2 Pulse (Probe 1). Erzeugt man die Modifizierung jedoch bei doppelter Pulsanzahl und gleicher Fluenz, ergibt sich die höchste Verschleißrate für die getestete ta-C Kugel. Vermutlich verschlechtert der 3 und 4 Laserpuls die Schmierwirksamkeit des graphisierten Oberflächenbereiches der Schicht.

Die abweichenden Aussagen über die Verschleißrate der ta-C Probe und Kugel anhand der Diagramme (3.25) und (3.26) sind vermutlich auf Messfehler des Oberflächenprofilometers bei solchen geringen Verschleißraten der ta-C Probe zurückzuführen. Ein weiteres Problem ergibt sich durch nicht ganz vergleichbare Messbedingungen, d.h. Schwankungen der Luftfeuchtigkeit. Diesbezüglich müsste der Einfluss der Fluenz durch weiterführende Versuche bei größeren Gleitwegen untersucht werden.

Zusammenfassend kann anhand des betrachteten Messbereich festgestellt werden, dass sich für eine Modifizierung von ta-C die Modifikationsparameter  $0,33 \text{ J/cm}^2$  und 2 Laserpulse am besten eignen.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe der Laserpulsabscheidung wurden Molybdändisulfidschichten auf den Substraten Silizium und Stahl 2990 hergestellt und die MoS<sub>2</sub>-Schichteigenschaften durch Variation der Abscheidungsbedingungen bezüglich ihres Einsatzes als Schmierstoffschicht optimiert. Um neue Erkenntnisse bezüglich der Eigenschaften von MoS<sub>2</sub> gewinnen, wurde zuerst die Erzeugung der schichtbildenden Teilchen durch das PLD- Verfahren bei einem konstanten Laserstrahlquerschnitt von 4 mm<sup>2</sup> untersucht. Es ist das Verhalten der Abtragstiefe pro Laserpuls und des Ablationsvolumens und somit der ablatierten Teilchenanzahl gegenüber der Energieflussdichte in einem Bereich von 5,2 bis 9 J/cm<sup>2</sup> ermittelt worden. Das Ablationsvolumen sowie die Teilchenanzahl nehmen bei einer Erhöhung der Energieflussdichte durch eine Vergrößerung der Laserpulsenergie exponentiell zu. Damit werden im untersuchten Bereich in Abhängigkeit von der Energieflussdichte zwischen  $1,5 \times 10^{21}$  -  $2,9 \times 10^{21}$  Teilchen pro Laserpuls ablatiert. Eine Abschätzung der Ablationsschwelle, d.h. die Laserpulsfluenz oberhalb der das Targetmaterial ablatiert wird, ergab einen Wert von 0,7 J/cm<sup>2</sup>. Weiterhin wurde der Absorptionskoeffizient von MoS<sub>2</sub> mit  $5,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt, der im metallischen Bereich liegt.

Nachfolgend wurden die Schichteigenschaften von laserpulsabgeschiedenen MoS<sub>2</sub> in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern bei Verwendung von Silizium als Substratmaterial erforscht. Für MoS<sub>2</sub> Schichten, welche bei einem Laserstrahlquerschnitt von 4 mm<sup>2</sup> und 13 mm<sup>2</sup> und Energieflussdichten zwischen 5,4 -9 J/cm<sup>2</sup> mit Schichtaufwachsraten von 20 bis 58 nm/min bei T<sub>Sub</sub> zwischen 25 - 300 °C hergestellt wurden, können folgende Aussagen getroffen werden.

- Durch eine Reduzierung der Energieflussdichte infolge einer Vergrößerung des Laserstrahlquerschnitts konnte die Partikulatkonzentration sowie der Effekt des splashing verringert werden.
- Diesbezüglich konnte dadurch eine Verringerung der Schichtrauigkeit auf 8,9 nm sowie eine Verbesserung der Langzeithaftfestigkeit von MoS<sub>2</sub> auf Silizium festgestellt werden.
- Eine Erhöhung der Substrattemperatur führt zu einer Abnahme der Schichtaufwachsraten sowie zu einer Verringerung der Langzeithaftfestigkeit von MoS<sub>2</sub> Schichten auf Silizium.

- Mechanische Spannungen

Die Schichteigenspannungen von MoS<sub>2</sub> liegen im kompressiven Bereich. Die Druckspannungen betragen -0,5 GPa bis -2,3 GPa bei Variation der Energieflussdichte ohne Substrattemperatur bzw. bei Variation der Substrattemperatur mit konstanter Energieflussdichte (1,9 J/cm<sup>2</sup>) zwischen -0,5 GPa und -1,4 GPa.

- Mikrostruktur und Dichte

Ohne und mit Substrattemperatur von 100 °C bilden sich amorphe MoS<sub>2</sub> Schichten mit einer Dichte von 3,3 g/cm<sup>3</sup> bzw. 4,0 g/cm<sup>3</sup>. Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 300 °C fördert ein kristallines Wachstum mit hexagonaler Kristallstruktur unter Abnahme der Dichte auf 2,9 g/cm<sup>3</sup>. Die Kristalle der bei 300 °C erzeugten Schichten haben hauptsächlich einen Durchmesser von 4 und 8 nm, jedoch kommen auch vereinzelt zwischen 10 und 20 nm. Die Kristallite wachsen primär mit (002)-Netzebenen (Netzebenenabstand= 6,5 Å) senkrecht zur Substratoberfläche (c||-Textur). Man spricht dabei auch vom kantenflächenorientierten Schichtwachstum (edge plane). Andere Kristallorientierungen wie (100) mit Netzebenenabstand von 2,5 Å, (103) und (110) konnten ebenfalls anhand einer Beugungsaufnahme nachgewiesen werden.

#### Haftfestigkeitsuntersuchungen an MoS<sub>2</sub> Schichten sowie an ta-C Schichten

In dieser Diplomarbeit wurde weiterhin die Haftfestigkeit mittels Ritztest der hergestellten MoS<sub>2</sub> Schichten sowie der zur Verfügung gestellten superharten amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C) mit geringen Schichteigenspannungen auf verschiedenen Substraten bestimmt. Aufgrund der geringen Aufwachsrate von MoS<sub>2</sub> bei 300 °C Substrattemperatur wurde die Haftfestigkeit nur an einer 640 nm dicken Schicht, welche ohne Substrattemperatur und Haftvermittlerschicht auf Stahl 2990 hergestellt wurde, ermittelt. Die maximale kritische Last L<sub>c3</sub> dieser Schicht betrug 5,2 N. Im Gegensatz dazu ergaben sich für ta-C Schichten mit 80 nm Haftvermittlerschicht Wolframcarbid (WC) sehr hohe Haftfestigkeiten. Die maximal kritische Last für ta-C auf X32 Stahl lag bei über 30 N. Durch die Wahl eines härteren Substratmaterials wie WC-Hartmetall konnte L<sub>c3</sub> sogar auf 50 N gesteigert werden.

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit waren Untersuchungen an tribologischen Systemen mit MoS<sub>2</sub> als Schmierstoffschicht bzw. mit ta-C als Verschleißschuttschicht bei Trockenschmierung. Dabei sollten die tribologischen Eigenschaften wie Reibungskoeffizient und Verschleißrate bestimmt werden.



### Tribologische Untersuchungen an MoS<sub>2</sub> Schichten

Für die Verwendung von MoS<sub>2</sub> als Schmierstoffschicht können folgende Aussagen getroffen werden.

#### Einfluss der MoS<sub>2</sub>-Mikrostruktur auf die tribologischen Eigenschaften:

- Die schlechte Verschleißbeständigkeit von kristallinen MoS<sub>2</sub> in feuchter Luft ist auf kantenflächenorientiertes Schichtwachstum (edge plane) zurückzuführen.
- Eine kristalline MoS<sub>2</sub> Struktur zeigt gegenüber amorphen MoS<sub>2</sub>- Material dennoch die besten Schmiereigenschaften bei der geringsten Verschleißrate von Schmierstoff und Stahlkugel.
- Die Mikrostruktur des Schmierstoffes hat keinen Einfluss auf die Verschleißrate von Kugel und MoS<sub>2</sub> bei tribologischen Untersuchungen mit einer ta-C Kugel.

#### Vorteile einer ta-C beschichteten Stahlkugel gegenüber einer unbeschichteten Stahlkugel:

- Die Verschleißrate des Kugelreibpartners kann durch eine Beschichtung mit ta-C von  $10^{-7}$  auf  $10^{-9}$  mm<sup>3</sup>/Nm verringert werden.
- amorphes Molybdändisulfid  
Eine Reduzierung der MoS<sub>2</sub> Verschleißrate von  $10^{-5}$  auf  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm sowie des Reibungskoeffizienten von 0,5 auf weniger als 0,1 ist möglich.
- kristallines Molybdändisulfid:  
Die MoS<sub>2</sub> Verschleißrate sowie der Reibungskoeffizient wird um über die Hälfte des Ausgangswertes für amorphes MoS<sub>2</sub> verringert. Das entspricht einer Verschleißrate von  $1,5 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm sowie einem Reibungskoeffizienten von 0,09.

### Tribologische Untersuchungen an ta-C Schichten

Generell konnte bei tribologischen Untersuchungen festgestellt werden, dass der Reibungskoeffizient von ta-C sehr stark von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängig ist und mit steigender Luftfeuchtigkeit abnimmt. Bei Laborbedingungen, das bedeutet bei einer Luftfeuchtigkeit von 30 %, ergab sich ein Reibungskoeffizient von 0,1 bis 0,15 für ta-C gegen ta-C. Anhand von verschiedenen tribologischen Tests kann gesagt werden, dass:

- die ta-C Verschleißrate des Prüfkörpers um die Hälfte durch Verschleißtests mit einem härteren Reibpartnermaterial (ta-C) reduziert werden konnte,
- der Reibungskoeffizient durch Nano- bzw. Mikrostrukturierung von ta-C Schichten auf Werte von 0,03 bei Mikrostrukturen bzw. für Nanostrukturen (Ripple) kleiner 0,1 gesenkt werden kann,

- aufgrund des geometrischen Strukturaufbau eine bessere Verschleißbeständigkeit für mikrostrukturiertes ta-C gegenüber nanostrukturiertes ta-C bei Normallasten von 5 N beobachtet werden konnte,
- generell eine Reduzierung des Reibungskoeffizienten von ta-C durch eine Modifizierung (Graphitisierung der ta-C Oberfläche) mittels gepulster KrF-Excimer-laserpulsbestrahlung gegenüber nicht modifizierten ta-C Schicht möglich ist,
- die Schmierungseigenschaften von der Verschleißrate der modifizierten ta-C Schicht abhängig sind,
- die besten tribologischen Eigenschaften für modifizierte ta-C Schichten bei einer Bestrahlung mit 2 Pulsen und einer Energiedichte von  $0,33 \text{ J/cm}^2$  erreicht worden sind.

## Ausblick

Für zukünftige Untersuchungen an tribologischen Systemen mit  $\text{MoS}_2$  als Schmierstoffschicht sind vor allem  $\text{MoS}_2$ -Schichtsysteme mit Multilayerarchitektur interessant. Ein geeignetes Material dafür ist Titan, das die Beständigkeit von  $\text{MoS}_2$  vor allem bei feuchten Umgebungsbedingungen verbessert. Außerdem ist es dadurch möglich, besonders dichte, basal orientierte  $\text{MoS}_2$  Schichten mit alternierenden, nanometerdicken Lagen zu erzeugen. Eine andere Methode, um die Dichte von kristallinen  $\text{MoS}_2$  zu erhöhen, wäre die Abscheidung von  $\text{MoS}_2$  mittels ionengestützter Laserpulsablation.

Untersuchungen bezüglich einer Reduzierung des Reibungskoeffizienten des tribologischen Systems ta-C gegen ta-C in geringer Luftfeuchtigkeit bzw. unter Vakuumbedingungen könnten mit einer zusätzlichen Schmierstoffschicht, wie z.B.  $\text{MoS}_2$  durchgeführt werden. Im Zusammenhang damit wäre auch eine in ta-C vorher eingebrachte Mikrostruktur denkbar. Die Strukturen müssten so dimensioniert werden, dass sich der Schmierstoff  $\text{MoS}_2$  innerhalb dieser Strukturen mit zunehmendem Gleitweg ablagern kann und für eine Langzeitschmierung als Festschmierstoffreserve dient. Ebenso könnte man auch an Stelle des Festschmierstoffes ein Schmieröl benutzen. Eine weitere Variante für eine Optimierung der ta-C Schmierungseigenschaften, wäre eine in das Substrat eingebrachte Nanostruktur vor der Beschichtung mit ta-C.

Zusammenfassend kann diese Diplomarbeit als Grundlage für weitere tribologische Untersuchungen an laserpulsablatierten Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) als Schmierstoffschicht, andernfalls an superharten amorphen Kohlenstoff als Verschleißschutzschicht genutzt werden. Insbesondere durch eine Strukturierung bzw. einer Modifikation von ta-C wurden neue Möglichkeiten veröffentlicht, den niedrigen Reibungskoeffizient von ta-C abermals herabzusetzen.

# Anhang A

## Verschleißarten

Tabelle (A-1): Verschleißarten.

<b>Mechanischer Verschleiß</b>	
Abrasiver Verschleiß	Entsteht durch Schneid- & Führungsvorgänge von harten Körpern oder Partikeln.
Hydroabrasiver Verschleiß	Verursacht durch die Wirkung harter Körper oder Partikel, welche in einem strömenden gasförmigen Systems Medium mitgeführt werden.
Flüssigkeiterosion	Hervorgerufen durch die Wirkung eines strömenden Mediums.
Kavitationsverschleiß	Tritt auf, wenn sich in einer Flüssigkeit, welche sich relativ zu einer Festkörperoberfläche bewegt, Gasblasen bilden, diese dicht an der Oberfläche wieder zusammenbrechen und dabei örtlich hohe Druckstöße oder Temperaturen hervorrufen.
Schwingungsverschleiß	Tritt an einander berührenden Körpern bei oszillierender Relativbewegung bei kleiner Amplitude auf.
adhäsiver Verschleiß	Durch Adhäsion hervorgerufen, dabei werden Veränderungen an den Reibflächen durch herausgelöste und übertragene Werkstoffteilchen verursacht.
Ermüdungsverschleiß	Durch Werkstoffzerrüttung infolge wiederholter Verformungen in kleinsten Volumenbereichen des Werkstoffes.
<b>Mechanisch- chemischer Verschleiß</b>	
Reibkorrosionsverschleiß (fretting)	Tritt an einander berührenden Körpern bei oszillierender Relativbewegung kleinster Amplitude auf.
Oxidationsverschleiß	Wenn die chem. Reaktion des Werkstoffes mit Sauerstoff überwiegt (Sauerstoff über Luft oder andere Medien in das Tribosystem eingebracht).
<b>Elektroerosiver Verschleiß</b>	
Wird durch die Wirkung von elektrischem Strom hervorgerufen.	

# Literaturverzeichnis

- [1] User Manual, FLX-2320-S Thin Film Stress Measurement, Toho Technology, Aichi /Japan, 2003
- [2] Norm DIN EN 1071-3: Bestimmung der Haftung und Formen des mechanischen Versagens mit dem Ritztest, 2005
- [3] Krieger, Michael P. :Herstellung magnetischer Multilagen mit gepulster Laserablation-Charakterisierung durch elektrischen Transport. Ulm, Universität Ulm, Fakultät für Naturwissenschaften, Dissertation, 2004
- [4] Rost, Dirk: Laserpulsabscheidung und Charakterisierung mechanischer Eigenschaften von kubischen Bornitridschichten, Mittweida, FH Mittweida, Fachbereich Mathematik, Physik, Informatik , Diplomarbeit, 2001
- [5] Bäuerle, D.: Laser Processing and Chemistry. 3. Auflage- Berlin: Springer- Verlag 2000
- [6] Norm DIN 50320: Verschleiß Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes. (1979)
- [7] Norm DIN 50321: Verschleiß-Messgrößen. (1979)
- [8] Norm DIN 50324: Tribologie Prüfung von Reibung und Verschleiß (1992)
- [9] [www.rwth-aachen.de/ww/Ww/SFB442/Analytik/Scratch.htm](http://www.rwth-aachen.de/ww/Ww/SFB442/Analytik/Scratch.htm)  
verfügbar am 20.3.2009
- [10] Wahl K.J., Dunn D.N.; Singer, I.L.:Effects of ion implantation on microstructure, endurance and wear behavior of IBAD MoS<sub>2</sub>  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6V5B-3YMFMK9-1&\\_user=10&\\_coverDate=01%2F31%2F2000&\\_alid=956841255&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5782&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=333&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=1e3483c5de4306dd0e4cc10528781afc](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5B-3YMFMK9-1&_user=10&_coverDate=01%2F31%2F2000&_alid=956841255&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5782&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=333&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=1e3483c5de4306dd0e4cc10528781afc)  
verfügbar am 18.11.2009

- [11] Seitzman, L.E.; Bolster, R.N.; Singer I.L.: Effects of temperature and ion-to-atom ratio on the orientation of IBAD MoS<sub>2</sub> coatings  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TW0-3YF4GFJ-1F&\\_user=10&\\_coverDate=05%2F15%2F1995&\\_alid=956841255&\\_rdoc=5&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5548&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=333&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=b5afaeca0680bd91f36c9d755d9488f5](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TW0-3YF4GFJ-1F&_user=10&_coverDate=05%2F15%2F1995&_alid=956841255&_rdoc=5&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5548&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=333&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=b5afaeca0680bd91f36c9d755d9488f5)  
verfügbar am 18.11.2009
- [12] Seitzman, L.E.; Bolster, R.N.; Singer I.L.: Effect of a titanium nitride interlayer on the endurance and composition of a molybdenum disulfide coating prepared by ion-beam-assisted deposition  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-46G31JW-28&\\_user=344729&\\_coverDate=04%2F15%2F1992&\\_alid=956842376&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5544&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=165&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=df0ade51fa4b6222b4ba67faf825a258](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-46G31JW-28&_user=344729&_coverDate=04%2F15%2F1992&_alid=956842376&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=165&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=df0ade51fa4b6222b4ba67faf825a258)  
verfügbar am 18.11.2009
- [13] Bolster, R.N.; Singer I.L.; Wegand J.C....: Preparation by ion-beam-assisted deposition, analysis and tribological behavior of MoS<sub>2</sub> films  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-46J08DC-1P&\\_user=10&\\_coverDate=07%2F31%2F1991&\\_alid=956841255&\\_rdoc=2&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5544&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=333&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=9a58712a7253bce34904da3cdd7c3b02](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-46J08DC-1P&_user=10&_coverDate=07%2F31%2F1991&_alid=956841255&_rdoc=2&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=333&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=9a58712a7253bce34904da3cdd7c3b02)  
verfügbar am 18.11.2009
- [14] Mikhailov, S; Savan, A.; Pflüger, E.,...: Morphology and tribological properties of metal (oxide)–MoS<sub>2</sub> nanostructured multilayer coatings  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-3VCK739-10&\\_user=344729&\\_coverDate=06%2F05%2F1998&\\_alid=1019047761&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5544&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=29&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=0cfdd27c6a8cb9b686d3894b71459726](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-3VCK739-10&_user=344729&_coverDate=06%2F05%2F1998&_alid=1019047761&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=29&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=0cfdd27c6a8cb9b686d3894b71459726)  
verfügbar am 21.07.2009
- [15] Fox V.; Hampshire, J., Teer D: MoS<sub>2</sub>/metal composite coatings deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering: tribological properties and industrial uses  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-43GBGFV-Y&\\_user=344729&\\_coverDate=02%2F28%2F1999&\\_alid=970706297&\\_rdoc=5&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5544&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=13&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=9e7f0d927951d1c45959e69a7cb13b24](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-43GBGFV-Y&_user=344729&_coverDate=02%2F28%2F1999&_alid=970706297&_rdoc=5&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=13&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=9e7f0d927951d1c45959e69a7cb13b24)  
verfügbar am 18.11.2009

- [16] Pope, L. E.; Panitz, J.K.G.: The effects of herzian stress and test atmosphere on the friction coefficient of Mo<sub>2</sub> coatings  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-46D6K52-1N&\\_user=344729&\\_coverDate=12%2F01%2F1988&\\_fmt=abstract&\\_orig=search&\\_cdi=5544&view=c&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=9d43e26753048045f32d24d87072f01b&ref=full](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-46D6K52-1N&_user=344729&_coverDate=12%2F01%2F1988&_fmt=abstract&_orig=search&_cdi=5544&view=c&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=9d43e26753048045f32d24d87072f01b&ref=full)  
verfügbar am 18.11.2009
- [17] Jayaram, G.; Doraiswamy, N.; Marks, L.D.; Hilton, M.R.: Ultrahigh vacuum high resolution transmission electron microscopy of sputter-deposited MoS<sub>2</sub> thin films  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-46MV76W-2P&\\_user=344729&\\_coverDate=12%2F31%2F1994&\\_fmt=abstract&\\_orig=search&\\_cdi=5544&view=c&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=12a8c5ad9fecb328dd738520e89bb744&ref=full](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-46MV76W-2P&_user=344729&_coverDate=12%2F31%2F1994&_fmt=abstract&_orig=search&_cdi=5544&view=c&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=12a8c5ad9fecb328dd738520e89bb744&ref=full)  
verfügbar am 18.11.2009
- [18] Robert E.W.: Ultralow friction films of MoS<sub>2</sub> for space applications  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TW0-46SPMBY-G6&\\_user=344729&\\_coverDate=12%2F10%2F1989&\\_alid=961256343&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5548&\\_st=13&\\_docanchor=&\\_ct=28&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=f71717404ca16f097dc71bf675ef1f9b](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TW0-46SPMBY-G6&_user=344729&_coverDate=12%2F10%2F1989&_alid=961256343&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5548&_st=13&_docanchor=&_ct=28&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=f71717404ca16f097dc71bf675ef1f9b)  
verfügbar am 18.11.2009
- [19] Hilton, M.R.; Bauer, R.; Fleischauer, P.D.: Tribological performance and deformation of sputter-deposited MoS<sub>2</sub> solid lubricant films during sliding wear and indentation contact  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TW0-46SWRKY-KC&\\_user=344729&\\_coverDate=07%2F15%2F1990&\\_alid=961896141&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5548&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=7&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=0c50478d36786a8e5e5569d6dd110d23](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TW0-46SWRKY-KC&_user=344729&_coverDate=07%2F15%2F1990&_alid=961896141&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5548&_docanchor=&view=c&_ct=7&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=0c50478d36786a8e5e5569d6dd110d23)  
verfügbar am 18.11.2009
- [20] <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2000/0040/data/k5.ps>  
verfügbar am 18.11.2009
- [21] Gmelin Handbook Mo Suppl. B7 (1998) 31

- [22] Benavente, E.: Intercalation chemistry of molybdenum disulfide  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TFW-44XVFD4-8&\\_user=344729&\\_coverDate=01%2F31%2F2002&\\_alid=1114526837&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5237&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=240&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=781e35a27da32e407ecbbc9593859089](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFW-44XVFD4-8&_user=344729&_coverDate=01%2F31%2F2002&_alid=1114526837&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5237&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=240&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=781e35a27da32e407ecbbc9593859089)  
verfügbar am 18.11.2009
- [23] Polyakov, Mykola: Molybdädisulfidkatalysatoren: Oberflächenreaktivität und katalytische Eigenschaften in Kohlenwasserstoffreaktionen 2007, S.3  
Bochum, Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie, Dissertation, 2007
- [24] Spalvins, T.: Lubrication With Sputtered MoS<sub>2</sub> Films: Principles, Operation, Limitations  
NASA Technical Memorandum 105292, S.3, Ohio, Lewis Research Center Cleveland 1991
- [25] <http://www.a-m.de/deutsch/lexikon/molybdaendisulfid-bild1.htm>  
verfügbar am 18.11.2009
- [26] Polyakov, Mykola: Molybdädisulfidkatalysatoren: Oberflächenreaktivität und katalytische Eigenschaften in Kohlenwasserstoffreaktionen 2007, S.4-5  
Bochum, Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie, Dissertation, 2007
- [27] [http://www.henze-bnp.de/datasheets/Dispersionsschichten\\_mit\\_hexagonalem\\_Bornitrid.pdf](http://www.henze-bnp.de/datasheets/Dispersionsschichten_mit_hexagonalem_Bornitrid.pdf)  
verfügbar am 18.11.2009
- [28] Tribusch, H.; Bennett, J.C.: Electrochemistry and Photochemistry of MoS<sub>2</sub> Layer Crystals  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TGB-4K7KHSG-B&\\_user=344729&\\_coverDate=08%2F10%2F1977&\\_alid=964006640&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5250&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=28&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=b203839ca6f341908991a10372bab291](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TGB-4K7KHSG-B&_user=344729&_coverDate=08%2F10%2F1977&_alid=964006640&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5250&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=28&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=b203839ca6f341908991a10372bab291)  
verfügbar am 18.11.2009
- [29] <http://www.molyduval.org/data/de/cat/mos2.htm>  
verfügbar am 18.11.2009
- [30] <http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2006/1295/>  
verfügbar am 18.11.2009
- [31] Wunsch, Fritz: Festschmierstoffe, Theorie und Praxis. ingenieur digest 13 (1974) 12 und 14 (1975) 1–3

- [32] Fominski, V. Yu.; Maekeev, M. A.; Nevolin, V. N.: Pulsed laser deposition of MoS<sub>2</sub> films in a buffer gas atmosphere  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TW0-46MD155-1C&\\_user=344729&\\_coverDate=08%2F15%2F1994&\\_alid=968967810&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5548&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=103&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=a046249a3b07da4c3590017407b66ec5](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TW0-46MD155-1C&_user=344729&_coverDate=08%2F15%2F1994&_alid=968967810&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5548&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=103&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=a046249a3b07da4c3590017407b66ec5)  
verfügbar am 18.11.2009
- [33] Donley, M. S.; Murray, P. T.; Barber, S. A.; ....: DEPOSITION AND PROPERTIES OF MO& THIN FILMS GROWN BY PULSED LASER EVAPORATION\*  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-46D6K52-1M&\\_user=344729&\\_coverDate=12%2F01%2F1988&\\_alid=969006422&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5544&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=699&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=c28ee7302277b8b787a967103e9a35a2](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-46D6K52-1M&_user=344729&_coverDate=12%2F01%2F1988&_alid=969006422&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=699&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=c28ee7302277b8b787a967103e9a35a2)  
verfügbar am 18.11.2009
- [34] Zabinski, Donley, M. S.; J. S.; Dyhouse, V. J.: Pulsed laser deposition of tribological materials  
<http://www.springerlink.com/content/f5hp680l01886j34/>  
verfügbar am 18.11.09
- [35] Fleischauer, P. D.; Bauer, R.: Laser surface processing of molybdenum disulfide thin films  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TW0-46SPMBY-G7&\\_user=344729&\\_coverDate=12%2F10%2F1989&\\_alid=969030526&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5548&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=160&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=7656dc0f023cbf0052886309ca2f8c18](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TW0-46SPMBY-G7&_user=344729&_coverDate=12%2F10%2F1989&_alid=969030526&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5548&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=160&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=7656dc0f023cbf0052886309ca2f8c18)  
verfügbar am 18.11.09
- [36] Zabinski, J. S. ; Donley, M. S.; John, P. J.: Crystallization of molybdenum disulfide films deposited by pulsed laser ablation, S195-200  
Pittsburgh, Verlag MRS Publ, Material Society symposia proceedings; 201 Band 201, 1991
- [37] Weißmantel, St.: Vorlesung Physikalische Technologien - Vorlesungsunterlagen, 2008/2009  
Mittweida, 2008
- [38] Jacob, A.; Schrader, L.: Reactive sputtering of molybdenum sulfide thin films  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-46MV76W-2K&\\_user=344729&\\_coverDate=12%2F31%2F1994&\\_alid=1114586335&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5544&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=428&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=0ce046c95d077154e112ac3f75389e0d](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-46MV76W-2K&_user=344729&_coverDate=12%2F31%2F1994&_alid=1114586335&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=428&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=0ce046c95d077154e112ac3f75389e0d)  
verfügbar am 18.11.09



- [39] Wang, J.; Lauwerens, W.; E. Wieers; ...: Structure and tribological properties of MoS<sub>x</sub> coatings prepared by bipolar DC magnetron sputtering  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-42P519S-5&\\_user=344729&\\_coverDate=05%2F15%2F2001&\\_alid=1019044556&\\_rdoc=3&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5544&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=3&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=14708cd915f80ff4a4d2067c72046447](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-42P519S-5&_user=344729&_coverDate=05%2F15%2F2001&_alid=1019044556&_rdoc=3&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=3&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=14708cd915f80ff4a4d2067c72046447)  
verfügbar am 18.11.09
- [40] Kubart, T.; Polcar T.; Kopecky, L.; ...: Temperature dependence of tribological properties of MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> coatings  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-4DC43N4-3&\\_user=344729&\\_coverDate=04%2F01%2F2005&\\_alid=1086894651&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5544&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=16&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=ed88800165a8486dfd6f2f5e35473338](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-4DC43N4-3&_user=344729&_coverDate=04%2F01%2F2005&_alid=1086894651&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=16&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=ed88800165a8486dfd6f2f5e35473338)  
verfügbar am 18.11.2009
- [41] Reiß, G.: Vorlesung Physikalische Analytik - Vorlesungsunterlagen, 2008/2009  
Mittweida, 2008
- [42] persönliche Mitteilung von Prof. G. Reiß 05.08.2009
- [43] Kittel, Ch.: Einführung in die Festkörperphysik. 12. Aufl. Wien: Oldenburg, 1999 S.552
- [44] Marczinke, Jennifer: Charakterisierung der Nahordnung in Ag-Cu-Ge Legierungsschmelzen S.40, Chemnitz: Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Diplomarbeit 2006
- [45] Hu, J.J.; J. S. Zabinski, J.S.; Bultman, J.E. ; ...: Structure characterization of pulsed laser deposited MoS<sub>x</sub>-WSe<sub>y</sub> composite films of tribological interests  
<http://www.springerlink.com/content/x7345588745w0w50/>  
verfügbar am 18.11.2009
- [46] Grosseau-Poussard, J.L.; Garem, H; Moine, P. : High resolution transmission electron microscopy study of quasi amorphous MoS<sub>x</sub> coatings  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-3WV49SS-4&\\_user=344729&\\_coverDate=01%2F31%2F1996&\\_alid=1017745189&\\_rdoc=2&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5544&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=3&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=6a78303ce9edc8af869fa15657edda0c](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-3WV49SS-4&_user=344729&_coverDate=01%2F31%2F1996&_alid=1017745189&_rdoc=2&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=3&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=6a78303ce9edc8af869fa15657edda0c)  
verfügbar am 18.11.2009
- [47] Moser, J.H.; Liao, H.; Lévy, F., J.Phys.D :Appl.Phys. 1990, 23, 624-626

- [48] [http://laz.htwm.de/3\\_forschung/40\\_laserpvd/](http://laz.htwm.de/3_forschung/40_laserpvd/)  
verfügbar am 18.11.2009
- [49] Wang; L.; Zhao, S.; Xie, Z.: MoS<sub>2</sub>/Ti multilayer deposited on 2cr13 substrate by PIIID  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TJN-4RJ3W9T-9&\\_user=344729&\\_coverDate=03%2F31%2F2008&\\_alid=1114646012&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5315&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=1&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=4a2aa54c0a5323321a77637fa1592010](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TJN-4RJ3W9T-9&_user=344729&_coverDate=03%2F31%2F2008&_alid=1114646012&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5315&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=4a2aa54c0a5323321a77637fa1592010)  
verfügbar am 18.11.2009
- [50] [http://www.forschungsdienste.de/Portals/0/Dokumente/FFD\\_Spezial\\_1\\_06\\_entg%C3%BCtig.pdf](http://www.forschungsdienste.de/Portals/0/Dokumente/FFD_Spezial_1_06_entg%C3%BCtig.pdf)  
verfügbar am 18.11.2009
- [51] Günther, K.: Laserpulsabscheidung und Untersuchung von kubischen Bornitridschichten (c-BN), S.42-45  
Mittweida, FH Mittweida, Fachbereich Mathe, Physik, Informatik, Diplomarbeit, 2008
- [52] Weiß, V. : Insitu –Untersuchung des Wachstums von reaktiv gesputterten MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung ; S. 135; Berlin; Freie Universität Berlin; Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie, 2009
- [53] [http://www.gswalliser.musin.de/Schule/AktionenProjekte/-080913\\_Schuljahr\\_2008\\_2009/-081209\\_AG\\_Computer\\_Technik/-090512\\_Kilian/-Kilian.htm](http://www.gswalliser.musin.de/Schule/AktionenProjekte/-080913_Schuljahr_2008_2009/-081209_AG_Computer_Technik/-090512_Kilian/-Kilian.htm)  
verfügbar am 18.11.09
- [54] Weihnacht, V.: Besonderheiten der mechanischen Eigenschaften und der Mikrostruktur dünner, polykristalliner Kupferschichten, S. 5-6  
Freiberg, TU Freiberg, Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie  
Disseratation, 2001
- [55] Müller, C., Menoud; C., Maillat; M,....: Thick compact MoS<sub>2</sub> coatings  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-46D6K52-1P&\\_user=344729&\\_coverDate=12%2F01%2F1988&\\_alid=1114505847&\\_rdoc=4&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5544&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=41&\\_acct=C000017398&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=344729&md5=d518e0bf7bfc8a49858c1ba94c9ab11a](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-46D6K52-1P&_user=344729&_coverDate=12%2F01%2F1988&_alid=1114505847&_rdoc=4&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=41&_acct=C000017398&_version=1&_urlVersion=0&_userid=344729&md5=d518e0bf7bfc8a49858c1ba94c9ab11a)  
verfügbar am 18.11.2009
- [56] <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/540520>  
verfügbar am 18.11.09

- [57] [http://www.hs-esslingen.de/sixcms/media.php/512/Tribologie%20\(5\).pdf](http://www.hs-esslingen.de/sixcms/media.php/512/Tribologie%20(5).pdf)  
verfügbar am 18.11.2009
  
- [58] <http://www.functional-materials.at/downloads%5CMerst-ItsTime%20Tribologie%20Final%20v11.pdf>  
verfügbar am 18.11.2009
  
- [59] [www.schichttechnik.net/html/prufmat.cfm?Mat=8](http://www.schichttechnik.net/html/prufmat.cfm?Mat=8)  
verfügbar am 18.8.2009
  
- [60] Bestand des Laserinstituts 2008, Autor unbekannt
  
- [61] [http://www.unisiegen.de/fb11/lot/studium/lehrveranstaltungen/tbv/skript/tribologie\\_und\\_bauteilverhalten\\_staedler.pdf](http://www.unisiegen.de/fb11/lot/studium/lehrveranstaltungen/tbv/skript/tribologie_und_bauteilverhalten_staedler.pdf)  
verfügbar am 20.10.2009
  
- [62] [http://www.gft-ev.de/pdf/Plenarvortrag\\_2009.pdf](http://www.gft-ev.de/pdf/Plenarvortrag_2009.pdf)  
verfügbar am 18.11.2009
  
- [63] Czichos, H.: Festkörperreibung – Teilgebiet der Tribologie. Umschau 98 (1971) 116.
  
- [64] Weißmantel S.; Reiß, G.: Erzeugung von superharten Kohlenstoffschichten mit niedrigen inneren Spannungen durch sukzessives Laserpulsabscheiden und – tempern, Galvanotechnik Band 97 Heft 4 Jahrgang 2006, Eugen G. Leuze Verlag S.948-948
  
- [65] Lipfert, S.: Untersuchungen zur Haftfestigkeit von DLC-Schichten bei der Innenbeschichtung mittels Laserpulsabscheidung, S.7-8  
Mittweida, FH Mittweida, Fachbereich Mathematik, Physik, Informatik , Diplomarbeit, 2005
  
- [66] <http://www.iws.fraunhofer.de/projekte/017/pro017-03.html>  
verfügbar am 18.11.2009
  
- [67] Weißmantel, S.; Reiß, G.; Boettcher, R.,...: Excimer and Femtosecond Laser Microstructuring of Superhard Pulsed Laser Deposited ta-C Films - Effects on Friction and Wear Resistance Hochschule Mittweida, University of Applied Sciences, Mittweida, Germany  
International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films ICMCTF 2009 San Diego
  
- [68] COHERENT Germany: User Manual LPXPro TM Series. – LP Part Number: 265870; Document Code: A0607LPXPro. - 07/2006 – S.319

- [69] persönliche Mitteilung von Prof. St. Weißmantel 25.08.2009
- [70] [http://www.plasma.de/de/plasma\\_wissenswertes/part4.html](http://www.plasma.de/de/plasma_wissenswertes/part4.html)  
verfügbar am 18.11.2009
- [71] [http://www.uni-stuttgart.de/izfm/lehre/DunS\\_Alg.pdf](http://www.uni-stuttgart.de/izfm/lehre/DunS_Alg.pdf)  
verfügbar am 18.11.2009
- [72] Lipfert, S.: Untersuchungen zur Haftfestigkeit von DLC-Schichten bei der Innenbeschichtung mittels Laserpulsabscheidung, S.25  
Mittweida, FH Mittweida, Fachbereich Mathematik, Physik, Informatik , Diplomarbeit, 2005
- [73] Weiß, V. : Insitu –Untersuchung des Wachstums von reaktiv gesputterten MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung ; S. 169  
Berlin; Freie Universität Berlin; Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie, 2009
- [74] Nainaparampil, J.J.; Phani; A.R.; Krzanowski, J.E.: Pulsed laser-ablated MoS<sub>2</sub>-Al films: friction and wear in humid conditions  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TVV-4CBW6T9-1&\\_user=10&\\_coverDate=10%2F22%2F2004&\\_alid=1093977720&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5544&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=7&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=b760e524ae6e9949dc509a13e36701d7](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVV-4CBW6T9-1&_user=10&_coverDate=10%2F22%2F2004&_alid=1093977720&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5544&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=7&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=b760e524ae6e9949dc509a13e36701d7)  
verfügbar am 18.11.2009
- [75] Hu, J.J.; Biltman; J.E.; Zabinski; J.S.: Microstructure and lubrication mechanism of multilayered MoS<sub>2</sub>/ Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films  
<http://www.springerlink.com/content/8642631090571737/>  
verfügbar am 18.11.2009
- [76] [http://www.keramverband.de/keramik/pdf/03/sem03\\_3\\_01.pdf](http://www.keramverband.de/keramik/pdf/03/sem03_3_01.pdf)  
verfügbar am 18.11.2009
- [77] Rost, Dirk: Laserpulsabscheidung von superharten Schichten auf der Basis von diamantartigen Kohlenstoff und kubischen Bornitrid,  
Ilmenau, Technische Universität Ilmenau, Fakultät für Maschinenbau, Dissertation, 2008
- {78] Maus; Johannes: Laserpulsabscheidung von tetragonalen amorphen Kohlenstoff sowie die Untersuchung der Eigenschaften, S.40  
Mittweida, FH Mittweida; Fachbereich Mathematik, Physik, Informatik ,Praktikumsarbeit, 2008

- [79] Andersson, J.; Erdemir, A.; Erck, R. A.: Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6V5B-48WJKB3-4&\\_user=10&\\_coverDate=10%2F31%2F2003&\\_alid=1103735932&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5782&\\_sort=r&\\_docanchor=&view=c&\\_ct=11&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=62610716e5d9a6b607bb3c6f37d6d484](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5B-48WJKB3-4&_user=10&_coverDate=10%2F31%2F2003&_alid=1103735932&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5782&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=11&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=62610716e5d9a6b607bb3c6f37d6d484)  
verfügbar am 15.11.2009

### Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Bearbeitungsort, Datum

Unterschrift